

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平6-504799

第3部門第3区分

(43) 公表日 平成6年(1994)6月2日

(51) Int.Cl. ^a	識別記号	庁内整理番号	F I
C 0 8 L 67/04	L P D	8933-4 J	
B 2 9 C 47/00		8016-4 F	
55/28		7258-4 F	
C 0 8 J 3/20	C F D Z	9268-4 F	
5/18	C F D	9267-4 F	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 66 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平3-516685
(86) (22) 出願日	平成3年(1991)9月4日
(85) 翻訳文提出日	平成5年(1993)3月5日
(86) 国際出願番号	P C T / U S 9 1 / 0 6 3 2 7
(87) 国際公開番号	W O 9 2 / 0 4 4 1 3
(87) 国際公開日	平成4年(1992)3月19日
(31) 優先権主張番号	5 7 9 , 0 0 0
(32) 優先日	1990年9月6日
(33) 優先権主張国	米国 (U S)
(31) 優先権主張番号	5 7 9 , 0 0 5
(32) 優先日	1990年9月6日
(33) 優先権主張国	米国 (U S)

(71) 出願人	バイオバック テクノロジー リミテッド アメリカ合衆国コロラド80403 ゴールデ ンマッキンタイア4545
(72) 発明者	シンクレア, リチャード ジー. アメリカ合衆国 オハイオ 43220 コロ ンバス ケンウェイ コート 985
(72) 発明者	ブレストン, ジョゼフ アール. アメリカ合衆国 オハイオ 43066 ラド ノア ノース ステイト ルート 257 4093
(74) 代理人	弁理士 矢野 敏雄 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 乳酸からの包装用熱可塑性プラスチック

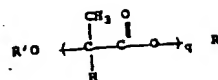
(57) 【要約】

第1の一般的態様は、乳酸のオリゴマーの誘導体、および乳酸のような混合物を用いて均質に可塑化されたポリ(乳酸)の環境生分解性組成物である。第2の一般的態様は、乳酸繰り返し単位nは450~10000の間の整数を表わし、 α 炭素はD-またはL-単位のどちらかが優位であるL-およびD-配置の混合物である乳酸を重合させてなる生分解性ポリマーである。第3の一般的態様は、ポリ(乳酸)と、ポリ(エチレンテレフタレート)、スチレン、エチレン、プロピレン、塩化ビニル、酢酸ビニル、アルキルメタクリレート、アルキルアクリレートのポリマーまたはコポリマーおよびこれらの物理的混合物からなるグループから選択されたポリマーとの物理的混合物の配合物の環境生分解性組成物である。第4の一般的態様は、組成物の約1~99重量%を構成するポリ(乳酸)および弾性の配合相容性ポリマーの物理的混合物の配合物からなる環境生分解性組成物である。

請求の範囲

1.

- a. ポリ(乳酸) ;
b. 次の式 :



[式中、RはH、アルキル、アリール、アルキルアリールまたはアセチルを表わし、およびRは飽和されており、

R'はH、アルキル、アリール、アルキルアリールまたはアセチルを表わし、およびR'は飽和されており、RおよびR'は両方ともHであることはなく、

qは $2 \leq q \leq 75$ の整数である]で示されるグループから選択された乳酸の1種以上のオリゴマー誘導体の可塑剤からなり、その際、前記の可塑剤はポリマー中に均一に分散している熱可塑性ポリマー組成物のための代用物として使用することができる環境生分解性組成物。

2. qが $2 \leq q \leq 10$ の整数を表わす請求項1記載の組成物。

3. ポリ(乳酸)が式 :

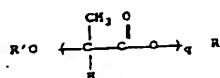
たラクチドのモノマーから誘導される請求項1記載の組成物。

8. 前記の組成物が、可塑剤約2〜約60重量%を含有する請求項1記載の組成物。

9. 乳酸、D-ラクチド、L-ラクチド、メソD、L-ラクチド、ラセミD、L-ラクチド、乳酸のオリゴマー、ラクチドのオリゴマーおよびこれらの混合物からなるグループから選択された前記の組成物中に分散された付加的な可塑剤を含有する請求項1記載の組成物。

10.

- a. ポリ(乳酸)を供給し ; および
b. 可塑剤を式 :

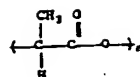


[式中、RはH、アルキル、アリール、アルキルアリールまたはアセチルを表わし、Rは飽和されており、

R'はH、アルキル、アリール、アルキルアリールまたはアセチルを表わし、R'は飽和されており、

RおよびR'は両方ともHであることはなく、

qは $2 \leq q \leq 75$ の整数である]で示される乳酸のオリゴマーの1種以上の誘導体から選択されたポリ(乳酸)中に均質混合することよりなる熱可塑性ポリマー



[式中、nは繰り返し単位の数を表わし、nは $150 \leq n \leq 20000$ の整数を表わす]で示されるポリマーである請求項1記載の組成物。

4. 前記の組成物は延伸しておらず、約300〜約20000psiの引張強さを有し、約50〜約1000%の破断点伸びを有し、約20000〜約250000psiの接線モジュラスを有する請求項1記載の組成物。

5. 前記の組成物は延伸しておらず、約1200〜約4000psiの引張強さを有し、約100〜約800%の破断点伸びを有し、約20000〜約75000psiの接線モジュラスを有する請求項1記載の組成物。

6. 前記の組成物は延伸しておらず、約4500〜約10000psiの引張強さを有し、約100〜約600%の破断点伸びを有し、約165000〜約225000の接線モジュラスを有し、約150〜190°Fの融点を有する請求項1記載の組成物。

7. 前記のポリマーが、L-ラクチド、D-ラクチド、メソD、L-ラクチド、ラセミD、L-ラクチドおよびこれらの混合物からなるグループから選択され

組成物の代用物として使用することができる生分解性組成物の製造方法。

11. qが $2 \leq q \leq 10$ の整数を表わす請求項10記載の製造方法。

12. 前記の可塑剤を、約2〜約60重量%の間の可塑剤含量が得られるような量で添加する請求項10記載の製造方法。

13. 乳酸、L-ラクチド、D-ラクチド、メソD、L-ラクチド、ラセミD、L-ラクチド、乳酸のオリゴマー、ラクチドのオリゴマーおよびこれらの混合物からなるグループから選択された付加的な可塑剤を均質混合することよりなる請求項10記載の方法。

14. 前記のポリマー中に前記の可塑剤の均一な分散体を得られるような方法で可塑剤を均質混合することよりなる請求項12記載の方法。

15. インフレーションフィルムとして可塑化したポリ(乳酸)を押出成型する請求項14記載の方法。

16. インフレーションフィルムの押出の間、可塑剤の均質な分散体を維持することよりなる請求項15記載の方法。

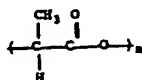
17. 可塑剤がポリマー中の均質な分散体として維持されるような方法で、前記の組成物を加工することよりなる請求項14記載の方法。

18. 可塑剤がポリマー中の均質な分散体として維持されるような方法で、前記の組成物を急冷すること

よりなる請求項14記載の方法。

19. モノマーがポリマー中の均質な分散体として維持されるような速度で溶解加工しかつ急冷することよりなる請求項10記載の方法。

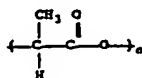
20. 工程(a)で次の繰り返し単位:



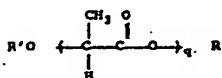
[式中、nは繰り返し単位の数を表わし、nは150 ≤ n ≤ 20000の整数を表わす]を有するポリ(乳酸)を供給し:

このポリ(乳酸)を、延伸していないいない場合に、約1200~約4000psiの引張強さ、約100~約800%の破断点伸び、および約20000~約75000psiの接線モジュラスを有する組成物を得るために可塑化することよりなる請求項15記載の方法。

21. 工程(a)で次の繰り返し単位:



[式中、nは繰り返し単位の数を表わし、nは150 ≤ n ≤ 20000の整数を表わす]を有するポリ(乳酸)



[式中、RはH、アルキル、アリール、アルキルアリールまたはアセチルを表わし、およびRは飽和されており、

R'はH、アルキル、アリール、アルキルアリールまたはアセチルを表わし、およびR'は飽和されており、RおよびR'は両方ともHであることはなく、

qは2 ≤ q ≤ 75の整数である]で示される乳酸のオリゴマーの1種以上の誘導体からなるグループから選択された第1の可塑剤を第1の温度で熔融配合し:

b. 得られた配合物に、乳酸、L-ラクチド、D-ラクチド、メソD、L-ラクチド、ラセミD、L-ラクチド、およびこれらの混合物からなるグループから選択された第2の可塑剤を第2の温度で熔融配合し: これにより可塑剤の均一な分散体を得ることよりなるポリ(乳酸)中へ可塑剤を均質混合するための方法。

25. qが2 ≤ q ≤ 10の整数である請求項24記載の方法。

26. 可塑剤をポリマー中の均一な分散体として維持するような速度で前記の組成物を急冷することよりなる請求項24記載の方法。

酸)を供給し:

このポリ(乳酸)を、延伸していない場合に、約4500~約10000psiの引張強さ、約100~約600%の破断点伸び、約165000~約225000の接線モジュラスを有し、および約150~約190Fの融点を有する組成物を得るために可塑化することよりなる請求項15記載の方法。

22. 配合した組成物を得るために、

a. ポリ(乳酸)に、乳酸のオリゴマー、ラクチドのオリゴマーおよびこれらの混合物からなるグループから選択された第1の可塑剤を、第1の温度で熔融配合し:

b. 得られた配合物に、乳酸、L-ラクチド、D-ラクチド、メソD、L-ラクチド、ラセミD、L-ラクチド、およびこれらの混合物からなるグループから選択された第2の可塑剤を、第1の温度より低い第2の温度で熔融配合し:

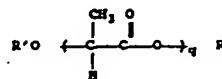
それにより可塑剤の均一な分散体を得ることよりなるポリ(乳酸)中へ可塑剤を均質混合する方法。

23. 可塑剤をポリマー中の均一な分散体として維持するような速度で前記の組成物を急冷することよりなる請求項22記載の方法。

24. 配合した組成物を得るために、

a. ポリ(乳酸)に、式:

27. ポリ(乳酸)を含有する環境分解性ポリマー組成物において、繰り返し単位がL-またはD-糖体であり、どちらかの糖体の優位があり、その中に、式:



[式中、RはH、アルキル、アリール、アルキルアリールまたはアセチルを表わし、およびRは飽和されており、

R'はH、アルキル、アリール、アルキルアリールまたはアセチルを表わし、およびR'は飽和されており、RおよびR'は両方ともHであることはなく、

qは2 ≤ q ≤ 75の整数である]で示される乳酸のオリゴマーの1種以上の誘導体からなるグループから選択された可塑剤が約0.1重量%より多く均一に分散しているポリ(乳酸)を含有し、その際、延伸していない組成物が少なくとも約5000psiの引張強さ、少なくとも約200000psiの接線モジュラスを有し、主に無色である結晶性ポリステレンの代用物として使用するのに適当なポリ(乳酸)を含有する環境分解性ポリマー組成物。

28. 前記の可塑剤が:

a. 乳酸のオリゴマー、ラクチドのオリゴマーお

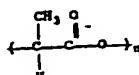
特表平6-504799(4)

およびそれらの混合物からなるグループから選択され、その際、乳酸のオリゴマーおよびラクチドのオリゴマーは、約5400より下の数平均分子量を有する第2の可塑剤；および／または

b. 乳酸、D-ラクチド、L-ラクチド、メソD、L-ラクチド、ラセミD、L-ラクチド、およびそれらの混合物からなるグループから選択された第3の可塑剤を含有する請求項27記載の組成物。

29. 前記の組成物が約70℃より上で形状安定性である請求項27記載の組成物。

30. 前記のポリラクチドが、式：



〔式中、nは約450～約10000の間の整数を表わす〕で示され、繰返し単位がL-またはD-螺旋体であり、どちらかの螺旋体が優位である請求項27または28記載の組成物。

31. L-螺旋体対D-螺旋体の割合が約1/99～約99/1の間にいる請求項30記載の組成物。

32. L-螺旋体対D-螺旋体の割合が約2.5/97.5～7.5/92.5の間、または約92.5/7.5～97.5/2.5の間にいる請求項30記載の組成物。

〔式中、RはH、アルキル、アリール、アルキルアリールまたはアセチルを表わし、およびRは飽和されており、

R'はH、アルキル、アリール、アルキルアリールまたはアセチルを表わし、およびR'は飽和されており、RおよびR'は両方ともHであることはなく、

qは2≤q≤75の整数である〕で示される乳酸のオリゴマーの1個以上の誘導体からなるグループから選択された可塑剤約0.1重量%より多くを含有し、その可塑剤はポリ（乳酸）中に均質に分散し、かつ延伸していない組成物は少なくとも5000psiの引張強さおよび少なくとも200000psiの撓断モジュラスを有する、結晶性ポリステレンの代用物として使用するのに適当な環境分解性ポリマー組成物。

39. 前記の可塑剤が、

a. 乳酸のオリゴマー、ラクチドのオリゴマー、およびそれらの混合物からなるグループから選択され、前記の乳酸のオリゴマーおよびラクチドのオリゴマーが約5400より下の数平均分子量を有する第2の可塑剤；および／または

b. 乳酸、D-ラクチド、L-ラクチド、メソD、L-ラクチド、ラセミD、L-ラクチドおよびこれらの混合物からなるグループから選択された第3の可塑剤を含有する請求項38記載の組成物。

40. 前記の組成物が約70℃より上で形状安定性

33. 乳酸塩、安息 酸塩、ポリ（L-ラクチド）、ポリ（D-ラクチド）、およびこれらの混合物からなるグループから選択された核剤を含有する請求項30記載の組成物。

34. はば透明性を提供するために有効な量で存在する可塑剤を含有する請求項30記載の組成物。

35. 乳酸のオリゴマー、およびラクチドのオリゴマーが約720より下の数平均分子量を有する請求項28記載の組成物。

36. 可塑剤が、約0.1～約10重量%の間の量で存在する請求項30記載の組成物。

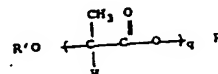
37. 可塑剤が、約5重量%の量で存在する請求項36記載の組成物。

38. 次の物理的混合物：

a. D-またはL-螺旋体のどちらかが優位を有する第1のポリ（乳酸）；

b. ポリ（D-乳酸）またはポリ（L-乳酸）からなるグループから選択された第2のポリ（乳酸）、その際、第1のポリ（乳酸）と第2のポリ（乳酸）との重量%割合は約1/99～99/1の間にいる；および

c. 式：

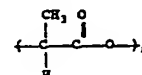


である請求項39記載の組成物。

41. 第1のポリ（乳酸）対第2のポリ（乳酸）の割合が、約98/2～約75/25の間にいる請求項39記載の組成物。

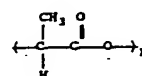
42.

a. 第1のポリ（乳酸）が、式：



〔式中、nは約450～約10000の間の整数を表わす〕で示され、

b. 第2のポリ（乳酸）が、式：



〔式中、pは約450～約10000の間の整数を表わす〕で示される請求項39記載の組成物。

43. 前記の可塑剤が、約0.1～約10重量%の間の量で存在する請求項42記載の組成物。

44. 前記の可塑剤が、約5重量%より多い量で存在する請求項43記載の組成物。

45. 乳酸塩、安息 酸塩、ポリ（L-ラクチド）、ポリ（D-ラクチド）、およびそれらの混合物からな

るグループから選択された置換基を含有する請求項42
 配位の組成物。

46. 7500を超える引張強さ、350000を
 越える開口モジュラス、および約70℃より上の温度
 での耐寸法安定性を有するフィルムまたはシート状固
 体；延伸したおよびアニールした固体からなる請求項
 43配位の組成物。

47. 固体が二軸延伸されている請求項46配位の
 固体。

48. 口1のポリ(孔口)対口2のポリ(孔口)の
 割合が、約98/2〜75/25の間にあり請求項4
 6配位の組成物。

49. 発泡固体に加工された請求項27、28、3
 8、39、42または46配位の組成物。

50. 固体のポリ(孔口)が：約50000〜40
 0000の間の数平均分子量、Moを有し；その固
 体は：少なくとも約7500psiの引張強さ、少
 なくとも350000の開口モジュラス、約70℃よ
 り上での形状安定性、および固体に加工したとほぼ
 同等であるような物理的特性を有する固体に加工され
 る請求項27、28、38、39、42または46配
 位の組成物。

51.

a. D-およびL-乳酸体のどちらかが置位であ
 るD-およびL-乳酸体を有するポリ(孔口)を提供

〜7.5/92.5の間、または約92.5/7.5
 〜97.5/2.5の間のL-乳酸体対D-乳酸体の
 割合を有する請求項51配位の方法。

54. 固体の可溶剤を、更に加工する前に、フィル
 ムまたはシートの分解および染色を妨げるのに有効な
 量で添加する請求項51配位の方法。

55. 固体の可溶剤が、

a. 孔口のオリゴマー、ラクチドのオリゴマー、
 およびこれらの混合物からなるグループから選択され
 た、約5400より下の数平均分子量を有する口2の
 可溶剤；および/または

b. 孔口、D-ラクチド、L-ラクチド、メソD、
 L-ラクチド、ラセミD、L-ラクチド、およびこれ
 らの混合物からなるグループから選択された口3の可
 溶剤を含有する請求項51配位の方法。

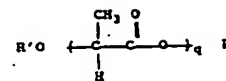
56. 固体のポリマー組成物をフィルムまたはシー
 トに押出成形し、延伸および/またはアニールにより
 物理的に処理し、少なくとも7500psiの引張強
 さおよび少なくとも350000psiの開口モジュ
 ラスを有するポリマーのフィルムまたはシートを提供
 する請求項51または55配位の方法。

57. フィルムまたはシートを二軸延伸する請求項
 51または55配位の方法。

58. フィルムまたはシートを延伸し、延伸を均等
 するためにヒートセットする請求項51または55配

位；

b. 式：



(式中、RはH、アルキル、アリール、アルキルアリ
 ールまたはアセチルを置き、およびRは飽和されて
 おり、

R'はH、アルキル、アリール、アルキルアリール
 またはアセチルを置き、およびR'は飽和されており、
 RおよびR'は両方ともHであることはなく、

qは2 ≤ q ≤ 75の整数である]で示される孔口のオリ
 ガマーの1個以上の断片からなるグループから選
 択された可溶剤を均質混合することにより、延伸し
 ていない組成物は、少なくとも5000の引張強さ、
 および少なくとも200000の開口モジュラスを有
 し、主に白色であり、その固、固体の可溶剤は組成物
 と均一に混合されている結晶性ポリスチレンの代替物
 として使用するために適当なポリマー組成物を形成す
 る可溶剤性フィルムまたはシートの製造方法。

52. 固体のポリラクチドが、約1/99〜99/1
 の間のL-乳酸体対D-乳酸体の割合を有する請求
 項51配位の方法。

53. 固体のポリラクチドが、約2.5/97.5

位の方法。

59. ポリ(孔口)の供給の工程(a)が、

1. D-またはL-乳酸体のどちらかが置位であ
 る口1のポリ(孔口)を提供し、

2. ポリ(D-孔口)またはポリ(L-孔口)か
 らなるグループから選択され、その口、口1のポリ
 (孔口)対口2のポリ(孔口)との重量%比が約1/
 99〜99/1の間にあり口2のポリ(孔口)を提供
 することよりなる請求項51または55配位の方法。

60. 可溶剤を、約0.1〜約10重量%の間の量
 で添加する請求項59配位の方法。

61. 可溶剤を均質混合する工程が、

a. 孔口のオリゴマー、ラクチドのオリゴマー、
 およびこれらの混合物からなるグループから選択され、
 その口、孔口のオリゴマーおよびラクチドのオリゴマ
 ーは約5400より下の数平均分子量を有する口2の
 可溶剤を均質混合し；および/または

b. 孔口、D-ラクチド、L-ラクチド、メソD、
 L-ラクチド、ラセミD、L-ラクチド、およびこれ
 らの混合物からなるグループから選択された口3の可
 溶剤を均質混合することよりなる請求項59配位の方
 法。

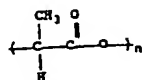
62. 固体の組成物が、約70℃より上で形状安定
 性である請求項59配位の方法。

63. 口1のポリ(孔口)対口2のポリ(孔口)の

割合が、約98/2～約75/25の間にあり、請求項59記載の方法。

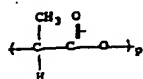
64.

a. 第1のポリ(乳酸)が、式：



〔式中、nは約450～約10000の間の整数を表わす〕で示され；

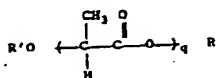
b. 第2のポリ(乳酸)が、式：



〔式中、pは約450～約10000の間の整数を表わす〕で示される請求項59記載の方法。

65. 可塑剤は順番に熔融配合により添加され；

a. 式：



〔式中、RはH、アルキル、アリール、アルキルアリールまたはアセチルを表わし、およびRは飽和されて

オリゴマーの1種以上の誘導体、その際、配合は第1の温度で行ない；および

b. 乳酸、D-ラクチド、L-ラクチド、メソD、L-ラクチド、ラセミD、L-ラクチド、およびこれらの混合物からなるグループから選択された第2の可塑剤、その際、この配合は第1の温度より低い第2の温度で行なう請求項61記載の方法。

67. 可塑剤は順番に熔融配合により添加され；

a. 誘導のオリゴマー、ラクチドのオリゴマー、およびこれらの混合物からなるグループから選択された第1の可塑剤、その際、配合は第1の温度で行ない；および

b. 乳酸、D-ラクチド、L-ラクチド、メソD、L-ラクチド、ラセミD、L-ラクチド、およびこれらの混合物からなるグループから選択された第2の可塑剤、その際、この配合は第1の温度より低い第2の温度で行なう請求項55記載の方法。

68. 可塑剤は順番に熔融配合により添加され；

a. 誘導のオリゴマー、ラクチドのオリゴマー、およびこれらの混合物からなるグループから選択された第1の可塑剤、その際、配合は第1の温度で行ない；および

b. 乳酸、D-ラクチド、L-ラクチド、メソD、L-ラクチド、ラセミD、L-ラクチド、およびこれらの混合物からなるグループから選択された第2の可

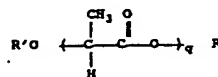
塑剤、

R'はH、アルキル、アリール、アルキルアリールまたはアセチルを表わし、およびR'は飽和されており、RおよびR'は両方ともHであることはなく、qは2≤q≤75の整数である〕で示される乳酸のオリゴマーの1種以上の誘導体、その際、この配合は第1の温度で行ない；および

b. 乳酸、D-ラクチド、L-ラクチド、メソD、L-ラクチド、ラセミD、L-ラクチド、およびこれらの混合物からなるグループから選択された第2の可塑剤、その際、この配合は第1の温度より低い第2の温度で行なう請求項55記載の方法。

66. 可塑剤は順番に熔融配合により添加され；

a. 式：



〔式中、RはH、アルキル、アリール、アルキルアリールまたはアセチルを表わし、およびRは飽和されており、

R'はH、アルキル、アリール、アルキルアリールまたはアセチルを表わし、およびR'は飽和されており、RおよびR'は両方ともHであることはなく、qは2≤q≤75の整数である〕で示される乳酸のオリ

塑剤、その際、この配合は第1の温度より低い第2の温度で行なう請求項61記載の方法。

69. 添加された可塑剤は、環境分解の速度を制御するために選択された請求項51記載の方法。

70. 供給されたポリマーが、約1.8～約2.6の間の多分散性、 M_w/M_n を有する請求項55記載の方法。

71. ポリマーが約100000ポアズより低い粘度を有する請求項55記載の方法。

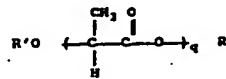
72. フィルムまたはシートが約70°Cの形状安定性を有するまで、アニールを約80°C～約140°Cの温度で行なう請求項55記載の方法。

73.

a. ポリ(乳酸)；

b. ポリ(エチレンテレフタレート)、ステレン、エチレン、プロピレン、塩化ビニル、酢酸ビニル、アルキルメタクリレート、アルキルアクリレートのポリマーまたはコポリマーおよびこれらの混合物から選択されたポリマー；および

c. 式：



〔式中、RはH、アルキル、アリール、アルキルアリールまたはアセチルを表わし、およびRは飽和されており、

R'はH、アルキル、アリール、アルキルアリールまたはアセチルを表わし、およびR'は飽和されており、

77. 可塑剤が、熔融配合成分の相容性を提供するために有効な量で存在することよりなる請求項76記載の組成物。

78. 可塑剤が、湿分による分解に対する感度を調節するために有効な量で存在することよりなる請求項76記載の組成物。

79. 前記の可塑剤が、約0.1～約10重量%の間の量で添加される請求項73記載の組成物。

80. ポリ(乳酸)約1～約99重量%を含有する請求項73記載の組成物。

81. ポリ(乳酸)約5～約50重量%を含有する請求項73記載の組成物。

82. ポリ(乳酸)約10～約20重量%を含有する請求項73記載の組成物。

83. ポリ(乳酸)約80～約99重量%を含有する請求項73記載の組成物。

84.

a. ポリ(乳酸)を供給し；

b. ポリ(エチレンテレフタレート)、ステレン、エチレン、プロピレン、塩化ビニル、酢酸ビニル、アルキルメタクリレート、アルキルアクリレートのポリマーまたはコポリマーおよびこれらの混合物からポリマーを選択し；

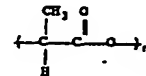
c. 式：

RおよびR'は両方ともHであることはなく、

qは2≤q≤75の整数である〕で示される乳酸のオリゴマーの1種以上の誘導体からなるグループから選択された可塑剤の物理的混合物を熔融配合し、その際、前記のオリゴマーは約5400より低い数平均分子量を有し；前記の可塑剤は少なくともポリ(乳酸)中に均一分散していることよりなる環境分解性組成物。

74. qが2≤q≤10の整数を表わす請求項73記載の組成物。

75. 1種以上のポリ(乳酸)が、構造：

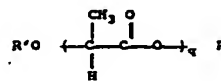


〔式中、nは75～10000の整数を表わす〕を有する請求項73記載の組成物。

76. 前記の可塑剤が、

a. 乳酸のオリゴマー、ラクタドのオリゴマー、これらの混合物からなるグループから選択された第2の可塑剤、その際、前記のオリゴマーは約5400より低い数平均分子量を有する；および/または

b. 乳酸、D-ラクタド、L-ラクタド、メソD、L-ラクタド、ラセミD、L-ラクタド、およびこれらの混合物からなるグループから選択された第3の可塑剤からなる請求項73記載の組成物。



〔式中、RはH、アルキル、アリール、アルキルアリールまたはアセチルを表わし、およびRは飽和されており、

R'はH、アルキル、アリール、アルキルアリールまたはアセチルを表わし、およびR'は飽和されており、

RおよびR'は両方ともHであることはなく、

qは2≤q≤75の整数である〕で示される乳酸のオリゴマーの1種以上の誘導体からなるグループから選択された可塑剤を供給し；および

d. 工程(a)および工程(b)のポリマーを工程(c)の可塑剤と配合することよりなる請求項73記載の組成物の製造方法。

85. 熔融配合成分の相容性を提供するために有効な量で存在する可塑剤を供給することよりなる請求項84記載の方法。

86. 湿分による分解に対する感度を調節するために有効な量で存在する可塑剤を提供することよりなる請求項84記載の方法。

87.

a. ラクタドのオリゴマーまたは乳酸のオリゴマ

一からなるグループから選択された第2の可塑剤を供給し、および/または

b. 乳酸、D-ラクチド、L-ラクチド、メソD、L-ラクチド、ラセミD、L-ラクチド、およびこれらの混合物からなるグループから選択された第3の可塑剤を供給することよりなる請求項84記載の方法。

88. オリゴマーは約720より下の数平均分子量を有する請求項87記載の方法。

89. q が $2 \leq q \leq 10$ の整数を被わす請求項73記載の方法。

90. 可塑剤を約0.1~約10重量%の間の量で添加する請求項84記載の方法。

91. 配合を熔融配合により達成する請求項84記載の方法。

92. 配合をゼリロール配合により達成する請求項84記載の方法。

93.

a. D-ラクチド、L-ラクチド、メソD、L-ラクチド、ラセミD、L-ラクチドおよびこれらの混合物からなるグループから選択されたラクチドモノマーを供給し；

b. ポリ(エチレンテレフタレート)、ステレン、エチレン、プロピレン、塩化ビニル、酢酸ビニル、アルキルメタクリレート、アルキルアクリレートのポリマーまたはコポリマー、およびこれらの物理的混合物

95. 残留するモノマーの量を監視し、残留モノマーを含んだ配合物が得られるように工程(d)の重合を制御する請求項93記載の方法。

96. 請求項93記載の方法により得られた組成物。

97. 熔融配合組成物の相性を提供するために有効量の可塑剤を添加することよりなる請求項93記載の方法。

98. 湿分により分解するようにその感受性を調節するために有効量の可塑剤を添加することよりなる請求項93記載の方法。

99. 約720より下の数平均分子量を有するラクチドのオリゴマー、または乳酸のオリゴマーからなるグループから選択された可塑剤を供給することよりなる請求項93記載の方法。

100. q が $2 \leq q \leq 10$ の整数を被わす請求項93記載の方法。

101.

a. 乳酸のオリゴマー、ラクチドのオリゴマー、およびこれらの混合物からなるグループから選択された第2の可塑剤を提供し、その際このオリゴマーは、約5400より下の数平均分子量を有し；および/または

b. 乳酸、D-ラクチド、L-ラクチド、メソD、L-ラクチド、ラセミD、L-ラクチドおよびこれらの混合物からなるグループから選択された第3の可塑

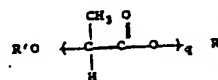
からなるグループからポリマーを選択し；

c. (a)で選択されたラクチドおよび(b)で選択されたポリマーを、ラクチドの溶解およびポリマーの少なくとも部分的な溶解に適した条件で混合し、

加熱し；

d. ポリラクチドおよびポリマーの配合物を得るために、ラクチドを工程(c)の混合物中で重合させ；

e. 重合の後に、この配合物に、式：



[式中、RはH、アルキル、アリール、アルキルアリールまたはアセチルを被わし、およびRは飽和されており、

R'はH、アルキル、アリール、アルキルアリールまたはアセチルを被わし、およびR'は飽和されており、RおよびR'は両方ともHであることはなく、

q は $2 \leq q \leq 75$ の整数である]で示される乳酸のオリゴマーの1種以上の誘導体からなるグループから選択された可塑剤を添加することよりなる環境分解性組成物を製造する方法。

94. 付加的工程：

f. この配合物を自立構造に成形することよりなる請求項93記載の方法。

剤を供給することよりなる請求項93記載の方法。

102. 可塑剤を約0.1~約10重量%の間の量で添加する請求項100記載の方法。

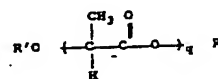
103. 請求項93記載の方法から得られた組成物。

104.

a. ポリ(乳酸)；

b. 改修された衝撃強さの組成物を提供する弾性配合相溶性ポリマー、およびこの弾性配合相溶性ポリマーは離散して均質に結合している；および

c. 式：



[式中、RはH、アルキル、アリール、アルキルアリールまたはアセチルを被わし、およびRは飽和されており、

R'はH、アルキル、アリール、アルキルアリールまたはアセチルを被わし、およびR'は飽和されており、RおよびR'は両方ともHであることはなく、

q は $2 \leq q \leq 75$ の整数である]で示される乳酸のオリゴマーの1種以上の誘導体からなるグループから選択された可塑剤、およびこの可塑剤は少なくともポリ乳酸に均質に分散している物理的混合物の配合物からなる環境分解性組成物。

105. 可塑剤が所望の剛性を提供するために有効量で存在する請求項104記載の組成物。

106. 可塑剤が、ポリ(乳酸)および弾性衝撃改良剤のより均質な相溶性を供給するための量で存在することよりなる請求項104記載の組成物。

107. 可塑剤が、

a. 乳酸のオリゴマー、ラクチドのオリゴマー、およびこれらの混合物からなるグループから選択された第2の可塑剤、その数平均分子量は約5400より下の数平均分子量を有する：および/または

b. 乳酸、D-ラクチド、L-ラクチド、メソD、L-ラクチド、ラセミD、L-ラクチドおよびこれらの混合物からなるグループから選択された第3の可塑剤からなる請求項104記載の組成物。

108. 前記のオリゴマーが約720の数平均分子量を有する請求項107記載の組成物。

109. qが2≦q≦10の整数を表わす請求項104記載の組成物。

110. 約0.1〜約10の間の重量%の可塑剤を含有する請求項104記載の組成物。

111. 約1〜約99の間の重量%のポリ(乳酸)を含有する請求項104記載の組成物。

112. 弾性配合相溶性ポリマーが、ポリイソブレン(ガタパーチャ)、スチレン-イソブレン-スチレンブロックコポリマー、アクリロニトリル-ブタジエ

ン-スチレンブロックコポリマー、スチレン-エチレン-スチレンブロックコポリマー、プロピレン-エチレン-プロピレンブロックコポリマー、プロピレン-イソブレン-プロピレンブロックコポリマーおよびこれらの混合物からなるグループから選択された請求項104記載の組成物。

113. 弾性配合相溶性ポリマーが、著しく水に不溶性または水溶性でないポリウレタンから選択された請求項104記載の方法。

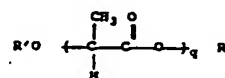
114. 配合相溶性ポリマーがセグメントポリマーである請求項104記載の組成物。

115. 弾性配合相溶性ポリマーが、ポリ(ブタレニテレフタレート)の硬質結晶性セグメントと、ポリ(エーテルグリコール)の軟質長鎖セグメントのブロックコポリマー、天然ゴム、スチレン-ブタジエンコポリマー、およびこれらの混合物からなるグループから選択された請求項114記載の組成物。

116.

a. ポリ(乳酸)を供給し；

b. 式：



[式中、RはH、アルキル、アリール、アルキルアリ

ールまたはアセチルを被わし、およびRは飽和されてあり、

R'はH、アルキル、アリール、アルキルアリールまたはアセチルを被わし、およびR'は飽和されてあり、RおよびR'は両方ともHであることはなく、

qは2≦q≦75の整数である]で示される乳酸のオリゴマーの1種以上の誘導体からなるグループから選択された可塑剤を供給し；

c. 改善された耐衝撃性組成物の弾性配合相溶性ポリマーを供給し、その際この弾性配合相溶性ポリマーは融軟して均質に結合している；および

d. 工程(a)および(c)のポリマーを工程(b)の可塑剤と配合する請求項104記載の方法、117.

a. 乳酸のオリゴマー、ラクチドのオリゴマー、およびこれらの混合物からなるグループから選択された約5400よりしたの数平均分子量を有する第2の可塑剤を供給し；および/または

b. 乳酸、D-ラクチド、L-ラクチド、メソD、L-ラクチド、ラセミD、L-ラクチド、およびこれらの混合物からなるグループから選択された第3の可塑剤を供給することよりなる請求項104記載の方法、118.

約720以下の数平均分子量を有するオリゴマーを供給する請求項116記載の方法。

119. 第1の可塑剤を第1の温度で均質混合させ、

第2の可塑剤を、第1の温度より低い第2の温度で均質混合させる請求項117記載の方法。

120.

1. 工程(b)で供給した可塑剤を、工程(d)で第1の温度で配合し；

2. 乳酸、D-ラクチド、L-ラクチド、メソD、L-ラクチド、ラセミD、L-ラクチド、およびこれらの混合物からなるグループから選択された第2の可塑剤を、第1の温度より低い第2の温度で配合する請求項116記載の方法。

121. 可塑剤を約0.10〜約10重量%の間の量で添加する請求項116記載の方法。

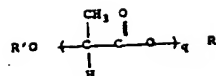
122.

a. D-ラクチド、L-ラクチド、メソD、L-ラクチド、ラセミD、L-ラクチドおよびこれらの混合物からなるグループから選択された1種以上のラクチドを、改善された耐衝撃性組成物を供給する弾性配合相溶性ポリマーと混合させ；

b. 配合相溶性ポリマーを工程(a)のラクチド中で加熱して、溶解させて溶液を形成させ；

c. ラクチドを溶液中で重合させ；および

d. 可塑剤を組成物中で均質混合させ、それにより可塑剤は均質に分散され、その際、1種以上のポリ(乳酸)および可塑剤は、式：



〔式中、RはH、アルキル、アリール、アルキルアリールまたはアセチルを表わし、およびRは飽和されており、

R'はH、アルキル、アリール、アルキルアリールまたはアセチルを表わし、およびR'は飽和されており、RおよびR'は両方ともHであることはなく、

qは2 ≤ q ≤ 75の整数である〕で示される乳酸のオリゴマーの1種以上の誘導体からなるグループから選択されることよりなる請求項104記載の組成物を製造する方法。

123. 組成物を溶融加工により有効な形に二次加工する工程からなる請求項122記載の方法。

124. セグメントポリエステルからなる配合相溶性ポリマーを選択することよりなる請求項122記載の方法。

125. 乳酸、D-ラクチド、L-ラクチド、メソD、L-ラクチド、ラセミD、L-ラクチド、乳酸のオリゴマー、ラクチドのオリゴマー、およびこれらの混合物からなるグループから選択された第2の可塑剤を均質混合し、その際前記のオリゴマーは約5400より下の数平均分子量を有する請求項122記載の方法。

128.

a. D-ラクチド、L-ラクチド、メソD、L-ラクチド、ラセミD、L-ラクチドおよびこれらの混合物から選択される1種以上のラクチドと、組成物に改良された耐衝撃性を提供する配合相溶性ポリマーとを混合し、その際、配合相溶性ポリマーは、ポリイソブレン（ガタパーチャ）、スチレン-イソブレン-スチレンブロックコポリマー、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレンブロックコポリマー、スチレン-エチレン-スチレンブロックコポリマー、プロピレン-エチレン-プロピレンブロックコポリマー、プロピレン-イソブレン-プロピレンブロックコポリマーおよびこれらの混合物からなるグループから選択され；

b. 配合相溶性ポリマーを工程（a）のラクチド中で加熱し、溶解させて液体の形にし；および

c. ラクチドをこの溶液中で重合させることよりなる請求項126記載の組成物の製造方法。

129.

a. ポリ（乳酸）；

b. ポリイソブレン（ガタパーチャ）、スチレン-イソブレン-スチレンブロックコポリマー、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレンブロックコポリマー、スチレン-エチレン-スチレンブロックコポリマー、プロピレン-エチレン-プロピレンブロックコポリマー、プロピレン-イソブレン-プロピレンブロックコポリマーおよびこれらの混合物からなるグループから選択され；

126.

a. ポリ（乳酸）；および

b. ポリイソブレン（ガタパーチャ）、スチレン-イソブレン-スチレンブロックコポリマー、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレンブロックコポリマー、スチレン-エチレン-スチレンブロックコポリマー、プロピレン-エチレン-プロピレンブロックコポリマー、プロピレン-イソブレン-プロピレンブロックコポリマーおよびこれらの混合物からなるグループから選択されたポリ（乳酸）に改良された耐衝撃性を提供する弾性配合相溶性ポリマーの物理的混合物の配合物よりなる分解性組成物。

127.

a. ポリ（乳酸）を提供し；

b. ポリイソブレン（ガタパーチャ）、スチレン-イソブレン-スチレンブロックコポリマー、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレンブロックコポリマー、スチレン-エチレン-スチレンブロックコポリマー、プロピレン-エチレン-プロピレンブロックコポリマー、プロピレン-イソブレン-プロピレンブロックコポリマーおよびこれらの混合物からなるグループから、ポリ（乳酸）に改良された耐衝撃性を提供する弾性配合相溶性ポリマーを選択し；および

c. 工程（a）および（b）のポリマーを配合する請求項126記載の組成物を製造する方法。

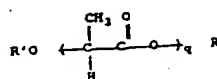
クコポリマーおよびこれらの混合物からなるグループから選択された改良された耐衝撃性組成物を提供する弾性配合相溶性ポリマー；および

c. 乳酸、D-ラクチド、L-ラクチド、メソD、L-ラクチド、ラセミD、L-ラクチド、乳酸のオリゴマー、ラクチドのオリゴマーおよびこれらの混合物からなるグループから選択された可塑剤、その際、前記のオリゴマーは約5400より下の数平均分子量を有し、前記の可塑剤は少なくともポリ（乳酸）中に均質に分散している

の物理的混合物の配合物よりなる環境分解性組成物。

130.

a. 式：



〔式中、RはH、アルキル、アリール、アルキルアリールまたはアセチルを表わし、およびRは飽和されており、

R'はH、アルキル、アリール、アルキルアリールまたはアセチルを表わし、およびR'は飽和されており、RおよびR'は両方ともHであることはなく、

qは2 ≤ q ≤ 75の整数である〕で示される乳酸のオリゴマーの1種以上の誘導体からなるグループから選

記された第1の可塑剤；および

b. 乳酸、D-ラクチド、L-ラクチド、メソD、L-ラクチド、ラセミD、L-ラクチドおよびこれらの混合物から選択された第2の可塑剤よりなる請求項129記載の組成物。

131. 約0.1〜約10の間の重量%の可塑剤を含有する請求項129記載の組成物。

132. 約1〜約99の間の重量%のポリ（乳酸）を含有する請求項129記載の組成物。

133.

a. ポリ（乳酸）を供給し；

b. 乳酸、D-ラクチド、L-ラクチド、メソD、L-ラクチド、ラセミD、L-ラクチド、乳酸のオリゴマー、ラクチドのオリゴマーおよびこれらの混合物からなるグループから選択された可塑剤、その際、前記のオリゴマーは約5400より下の数平均分子量を有する；

c. 改質された耐衝撃性組成物を供給する弾性配合相容性ポリマーを供給し、前記の弾性配合相容性ポリマーは融解して均質に結合している；

d. 工程（a）および（c）のポリマーを、工程（b）の可塑剤と混合することよりなる請求項129記載の組成物を製造する方法。

134. 約720より下の数平均分子量を有するオリゴマーを供給する請求項133記載の方法。

製品の製造方法およびその独自の生成物に関する。本発明は、生分解性の、有効なフィルム成形プラスチックの物理的特性を有する生成物を製造するのに有効である。

本発明の第2の一般の態様は、しばしば延伸ポリスチレンまたはOPSとして公知の結晶質ポリスチレンの代用品であるオフセットである材料およびその製造を開示している。この材料は、結晶質ポリスチレンのオフセットであるが、約1年にわたり環境中で分解することができるポリエステルから構成される。この材料は、D-乳酸またはL-乳酸、およびD、L-乳酸から製造された重合した乳酸からなるポリエステルである。2つの重合したモノマー単位の割合、加工処理およびたまに必要な補助剤は、結晶質ポリスチレンオフセットの正確な必要条件に対して必要な正確な物理的特性を決定する。このように、ほぼ90/10のL-乳酸/D、L-乳酸の割合では、重合した乳酸（PLA）は、良好な弾性的熱可塑性プラスチックであり、これは透明、無色および著しく剛性である。このように、分解性および1方向プラスチックのフィルム、フォームおよびその他の熱成形品の製造のために特に適当である。包装用プラスチックとしてのこの用途が提供される場合、ポリ（乳酸）は、環境中に放置されると徐々に環境的に生分解して無害な生成物になる。この無害な消失は、環境でのプラスチック汚染の増加す

乳酸からの包装用熱可塑性プラスチック

本発明は、次の4つの米国特許からなるもので、かつそれらの優先権を請求している：1つはポリ乳酸からの生分解性の包装用熱可塑性プラスチック、出願番号07/579005、出願日：1990年9月6日；もう1つは結晶質ポリスチレンの生分解性の代用品、出願番号07/579465、出願日：1990年9月6日；もう1つはポリ乳酸の配合物、出願番号07/579000、出願日：1990年9月6日；もう1つは分解性衝撃改質ポリ乳酸、出願番号07/579460、出願日：1990年9月6日；上記のすべての出願はバタレ・メモリアル・インスティテュート（Battelle Memorial Institute）が譲渡人である。

産業上の利用分野

本発明の第1の一般の態様は、非分解性のプラスチック（たとえばポリエチレン）により供給される通常の包装用の用途に相当なL-ラクチド、D-ラクチド、D、L-ラクチドおよびこれらの混合物の可塑化された生分解性ポリマーに関する。この態様はさらに、このようなポリマーからの柔軟なフィルムおよび他の包

装問題を軽減することができる。

本発明の第3の主要な態様は、通常の熱可塑性プラスチックとポリ（乳酸）との配合物に関する。これは新規の環境生分解性熱可塑性プラスチックを供給する。この環境生分解性熱可塑性プラスチックは、広範囲な適用に有効である。

本発明の第4の主要な態様は、相容性エラストマーとポリラクチドとの配合物に関する。これはポリ（乳酸）で改質された衝撃性を提供し、衝撃改質ポリスチレンが用いられるような広い範囲の適用に有効である。

従来の技術

商業されるプラスチックの包装材料の莫大な量に対する解答として、環境生分解性包装用熱可塑性プラスチックが必要である。米国で1987年に販売されたプラスチックは537億ポンドであり、そのうち127億ポンドは包装用プラスチックとして記載されている。この著しい量のプラスチックは廃棄され、プラスチック汚染を引き起こし、これは風景の汚点であり、海洋生物を脅かす。死亡数は年間海鳥1〜2百万羽および海洋哺乳類100000匹程度の高い割合が見られる。

プラスチック包装の処分のもう一つの問題は、減少する埋立地の割合である。1990年代の初頭で商業

された固体廃棄物のための利用可能な埋立地は使い切ってしまうと見做られる。プラスチックは固体廃棄物の約3重量%および6容積%を構成する。

通常のプラスチックのもう一つの欠点は、これが最終的に石油から由来することであり、この石油は、不確定な外国の原油輸入に依存してプラスチックを残す。よりよい供給原料は再生可能な国内供給源から由来することが望ましい。

しかし、包装用プラスチックを使用するよい理由がある。これは興味をひく包装の形で美的な品質を提供し、この包装は迅速に組み立てることができ、製品の特定の単位を入れることができる。このような包装は清潔で、貯蔵安定性、および内容物を保護するための透明性のような所望の品質を保持する。このような包装は製品の低いコストおよび化学的安定性について知られている。この安定性は、しかし、プラスチックの著しく長い寿命を導き、その結果この一回の使用が終わったとき、廃棄された包装は果てなく長い時間、環境中に残ってしまう。

乳酸のポリマーおよびコポリマーは、生分解性、生体適合性および熱可塑性であるため、特殊な材料として以前から公知であった。このようなポリマーは良好な熱可塑性に準拠し、かつ動物体内で敗退期から1年の期間にわたり加水分解を経て100%生分解性である。温った環境中で、土壌および海水上またはその中

に置かれた場合、これは敗退期後にゆっくりと分解し始め、ほぼ数年で消失する。この分解生成物は乳酸、二酸化炭素および水であり、これら全ては無害である。

熱可塑性プラスチックの特性を他のものを用いて複製することは、当業者にとって予想できないと評価される。このように、結晶性ポリスチレンに関して、ポリスチレンの十分な性能についての厳格な要求があり、このポリスチレンは数年にわたり、製造および結晶性ポリスチレン等級の最終使用特性に合うように開発されてきた。

実際に、乳酸は環状の二量体のラクチドに変換され、これは重合のためのモノマーとなる。乳酸は、たとえばコーンスターチまたはコーンシロップのような安価な供給原料から発酵により、またはたとえばエチレンのような石油化学的供給原料から利用することができる。ラクチドモノマーは、通常、プラスチック製造について公知の一般的方法の触媒を用いた熔融重合により環状に変換される。中間体のモノマーから重合を行うことにより、樹脂組成中の融通性を得ることができる。分子量は簡単に制御することができる。組成は特別な特性を導入するために変えることができる。

多様な環状エステル、たとえばグリコリド、ラクチドおよびラクTONのホモポリマーおよびコポリマーは、多くの特許および科学刊行物に開示されている。初期

の特許は、重合した乳酸、ラクチドまたは両方の製造を開示しているが、しかし、これは良好な物理的特性を有する高分子のポリマーを達成しておらず、このポリマー生成物は、しばしば粘性材料であった。たとえば、米国特許第1995970号；同第2362511号；同第2683136号；および第3565859号明細書参照。Lowieの特許の、米国特許第2668162号明細書は、純粋なグリコリドおよびラクチドを、ラクチドの高分子量のポリマーおよびコポリマーを得るために使用することが記載されている。ラクチドおよびグリコリドの共重合は粘性を付与し、このホモポリマーと比較して熱可塑性の加工性を改善する。強調点は延伸可能な常延伸可能な繊維に置かれていた。フィルムは自立性、または剛性、粘性および透明または不透明として記載されている。このポリマーは高溶解および剛性である。米国特許第3565869号明細書は、ポリグリコリド中のモノマーの存在への典型的な態度、つまり生成物からのモノマーの除去を開示している。Filachione et al.の米国特許第2396994号明細書においては、強い感度触媒の存在で乳酸から低分子量のポリ（乳酸）を製造する方法が開示されている。Filachione et al.の米国特許第2438208号明細書においては、酸性のエステル化触媒を用いたポリ（乳酸）の連続的製造方法が開示されている。Tanaka et al.の米国特許第4683

288号明細書中には、酸性クレー、活性クレーの触媒を用いた乳酸および／またはグリコール酸の重合または共重合が開示されている。このポリマーの数平均分子量は少なくとも5000であり、有利には5000~30000である。Hutchinsonの米国特許第4789726号明細書中では、高分子量のポリエステルの制御された加水分解による、特定の低一中分子量のポリラクチドまたはポリ（ラクチド-コグリコリド）の製造方法が開示されている。特許および他の文献中での同様の開示は、著しい強度、結晶性、延伸可能、剛性のポリマーを製造するためのラクチドの重合及び共重合の方法を開発しており、このポリマーは、生分解性および生体適合性の、しばしば吸収性ともいわれる組織および人工補綴器に加工される。このポリマーはゆっくりと加水分解により消失する。たとえば、米国特許第2703316号、同第2758987号、同第3297033号、同第3463158号、同第3498957号、同第3531561号、同第3620218号、同第3636956号、同第3736646号、同第3797499号、同第3839297号、同第3982543号、同第4243775号、同第4438253号、同第4496446号、同第4621638号、欧州特許出願EPO146398号、国際特許出願WO86/00533号およびドイツ連邦共和国連邦共和国特許出願公開D21181

27号(1971)明細書参照。Teacが開示した米国特許第4538981号および第4550449号明細書は人工補綴器に適した高分子量材料であり、一方欧州特許第321176(1989)号明細書では、米特許において開示されたポリラクチドから製造される延伸された再吸収性熱可塑性プラスチック膜の製造方法を開示している。米国特許第4603695号では手術用付着防止シートを開示している。米国特許第4534349号明細書は、神経修復用の医療用デバイスを成形している。R.G. Sinclair et al.、顎骨顔面修復に使用するグリコール酸および乳酸ベースのインプラント用デバイスの開製および評価、1;において、AD748410、National Technical Information Service、L-ラクチドおよびグリコリドのポリマーおよびコポリマーの開製および評価において、これらのポリマーはポリグリコリドの場合、明褐色であり、より多くのラクチドを均質混合したポリマーの場合には色が増す。第2の系列のポリマーはラクチドのホモポリマーであり、これはスノーホワイト色の結晶性の固体である。

その他の特許は、このようなポリマーを、バイオメディカル用途の具の硬性的手術用の糸子、スクリュー、釘、ピンおよび骨板としての使用を開示している。たとえば、米国特許第3739773号;第4060089号および第4279249号明細書参照。

87年6月11~12日において、ホモポリマーとしておよびグリコリドおよびカプロラクトンとのコポリマーとしてラクチドのいくつかの利点が議論されている。

いくつかの言及が、ラクチドコポリマーの包装用の適用のための使用について先行技術において開示されている。このように、前記したLoweの特許において、透明で自立性のフィルムはラクチドおよびグリコリドのコポリマーは記載されている。米国特許第2703316号明細書におけるラクチドポリマーはフィルム成形体として記載されており、これは粘性で延伸可能である。「ラッピングティッシュ」は、粘性、弾性および強靱、または柔軟であると開示されている。しかし、柔軟性を得るためには、このポリラクチドが再吸収性材料で埋めなければならず、他方では、剛性で強いポリマーが得られる。これは、柔軟性を得るためのラクチドポリマーの特別な改質剤を開示した先行技術の例である。米国特許第2758987号明細書には、L-ラクチドまたはD、L-ラクチドのホモポリマーが開示されており、これは透明で強靱で延伸可能なフィルムへ溶融プレス加工可能なものとして記載している。このポリ(L-ラクチド)の特性は、引張強さ:29000psi;伸び率:23%;引張弾性率:710000psiとして示された。ポリ(D、L-ラクチド)の特性は、引張強さ:26000psi;

生物学的に活性の物質と、ラクチドおよび/またはグリコリドのポリマーおよびコポリマーとの混合物を用いた制御された放出デバイスは開示されている。たとえば米国特許第3773919号;第3887699号;第4273920号;第4419340号;第4471077号;第4578384号明細書参照;米国特許第4728721号明細書では、Yasamoto et al.は、未反応モノマーまたはモノマーおよび低重合段階のポリマーの除去のために、水および水溶性有機溶剤を用いた生分解性高分子量ポリマーの処理を開示している。2000~50000の分子量のポリ(乳酸)および乳酸およびグリコール酸のコポリマーは、マイクロカプセル用の付着剤としての使用のために、直接融合により製造される;R.G. Sinclair, in Environmental Science & Technology, 7(10), 955(1973)。R.G. Sinclair, 第5回生物学的に活性の材料の制御された放出に関する国際シンポジウムの学会報、5.12および8.2, University of Akron Press, 1978。ラクチドポリマーおよびコポリマーのこのような適用は、粘性のまたはガラス状の材料が必要であり、これは延伸可能であり、熱可塑性の包装材料への明らかな使用のための物理的特性を開示していない。R.G. Sinclairは、乳酸ポリマーバイオメディカルの使用および殺虫剤送付のための制御された放出適用;Proc. of the First Annual Corn Util. Conf., p. 211, 19

1;伸び率:48%;および引張弾性率:260000psiである。L-およびD、L-ラクチドのコポリマーはL-およびD、L-乳酸のコポリマーであり、重量で50/50の混合物に対してのみ開示されている。粘着温度特性だけが示されている(例3)。これは鏡像体の(光学活性の、たとえばL-ラクチド)モノマーの組成が、高い強度の発生のために有利であることが主張されている。このように、米国特許第3021309号明細書中で、ラクチドはγ-バレロラクトンおよびカプロラクトンと共重合させてラクチドポリマーを改質し、粘性で白色の結晶性の固体を得ている。柔軟な固体のコポリマー組成物は、カプロラクトンおよび2,4-ジメチル-4-メトキシメチル-5-ヒドロキシペンタン酸ラクトンのコポリマーを有するものだけを言及しており、ラクチド組成物を有するものではない。米国特許第3284417号明細書は、ポリエステル製造に関するものであり、これはエラストマーおよび発泡体の製造のための可塑剤および中間体として有効である。この特許は、所望の中間体を得るために、ラクチドおよび7~9員環のラクトン、たとえばε-カプロラクトムをベースとした組成物の使用を除外している。引張強さ、弾性率、または伸び率のデータは記載されていない。

米国特許第3297033号明細書には、グリコリドおよびグリコリド-ラクチドコポリマーの、融合の

ために通した繊維へ延伸可能な不透明な材料を製造するための使用が記載されている。これは、「可塑剤は結晶化度を妨害するが、スポンジおよびフィルムのために使用することができる」と述べられている。このような開示において、ラクチドポリマーおよびコポリマーが可塑化していない限り、剛性であることが明らかである。このことは米国特許第3736646号明細書でも事実であり、ラクチド-グリコリドコポリマーが、塩化メチレン、キシレンまたはトルエンのような溶剤の使用により軟化する。米国特許第3797499号明細書において、L-ラクチドとD、L-ラクチドとのコポリマーが、吸収性融合糸のための延伸繊維において著しい柔軟性を有するとして引用されている。このような繊維は50000psiよりも大きい強度を有し、約20%の伸び率を有する。Schneiderの、第5段落、1行には、本発明において提供された範囲内の高められた特性に対抗して開示されている。たとえばグリセリルトリアセート、エチルベンゾエートおよびジエチルフタレートのような可塑剤が用いられる。モジュラスは約百万psiである。これは、融合糸のその使用を反映する最高に柔軟な包装用組成物と比較することができるさらに著しく剛性の組成物である。米国特許第3844987号明細書は、生分解性ポリマーと、天然の生分解性生成物、たとえばセルロース性材料、ダイズ粉末、もみ殻および醸造酵母

とのグラフトおよび配合物の、発芽および種子または苗木の生長のための保護を保持する容器のような製品のための使用を開示している。このような製品は包装用の適用のために適していない。

米国特許第3297033号、第3463158号、第3531561号、第3636956号、第3736646号、第3739773号および第3797499号明細書の全ては、繊維および融合材料に通した著しく結晶性の延伸可能なポリマーのラクチドポリマーおよびコポリマーを開示している。この開示は高い結晶性材料の使用を示しており、これは、それぞれ50000psiおよび100000psiよりも大きい引張強さおよびモジュラスを得るために、延伸およびアニールにより得ることができる。成形特性は成形品の種類について言及しているが、延伸されていない押出物および成形物の物理的特性は言及されていない。たとえば、米国特許第3636956号明細書は、L-ラクチド/D、L-ラクチドの85/15、90/10、92、5/7、5または95/5の重量比を有するコポリマーの製造を開示しており、延伸された配向した繊維が引用され、他の可塑剤、たとえばグリセリルトリアセートおよびジブテルフタレートは強弱であり、しかし、この開示において、著しい結晶性および延伸した繊維の強度のために純粋なL-ラクチドモノマーを使用することが有利であり、最終的に

、本発明の利点（たとえば、独自の物理的特性を提供する乳酸ベースの可塑剤の均質な分散体）は得られない。

米国特許第4620999号明細書は、3-ヒドロキシブチレートのポリマーおよび3-ヒドロキシブチレート/3-ヒドロキシバレレートコポリマーから構成される生分解性のごみ袋組成物を開示している。比較による、乳酸は2-ヒドロキシプロピオン酸である。米国特許第3982543号明細書は、柔軟性を得るために、ラクチドコポリマーを有する可塑剤として揮発性溶剤の使用を開示している。米国特許第4045418号および第4057537号明細書は、柔軟性を得るためにカプロラクトンと、L-ラクチドまたはD、L-ラクチドと、L-ラクチドまたはD、L-ラクチドのどちらかのラクチドとの共重合に頼っている。米国特許第4052988号明細書は、改善された結節および吸収性融合糸のための結節安全性を得るために、ポリ（p-ジオキサノン）の使用を開示している。米国特許第4387769号および第4526695

は、高めた温度でのみ変形可能であるラクチドおよびグリコリドのポリマーおよびコポリマーの使用を開示している。欧州特許出願第0108933号明細書はグリコリドコポリマーをポリエチレングリコールを用いた塑性を用いて、融合材料として示されるトリブロックコポリマーを得ている。前記したように、柔軟

性はラクチドポリマーにおいて、不安定な揮発性溶剤または他のコモノマー材料である可塑剤によってのみ得られることが統一的な見解である。

L-ラクチドおよびD、L-ラクチドのコポリマーは先行技術から公知であるが、引用例は柔軟性が固有の物理的特性ではないことを示していない。L-ラクチドとD、L-ラクチドとのホモポリマー、同様に75/25、50/50、および25/75の重量比のL/D、L-ラクチドコポリマーは、米国特許第2951828号明細書中に例示されている。このコポリマーは110~135°Cの軟化点を有する。しかし他の物理的特性データは、剛性および柔軟性に関して記載されていない。L-ラクチド/D、L-ラクチドコポリマーの95/5、92、5/7、5、90/10および85/15の重量比は米国特許第3636956号および第3797499号明細書に引用されている。これらは延伸繊維のフィラメントの形で評価されており、50000psiを上回る引張強さ、約百万のモジュラス、および約20%の伸び率を有する。前記の米国特許第3636956号においてと同様の可塑剤は、柔軟性を付与するために用いられた。スノーホワイトの明らかに結晶性のポリマーは、90/10、L-ラクチド/D、L-ラクチドコポリマーについて出願公開第2118127号明細書に引用されている。このコポリマーについて物理的特性は記載され

ていない。この特許明細書は手術用器具の使用を開示している。

カナダ国特許第808731号明細書は、 L- および D- ラクチドのコポリマーを記載しており、これは第I族の二価の金属が構造の一部である。この90/10、 L- / D- ラクチドコポリマー(例2)および L- ラクチドホモポリマーは、「フィルムおよび繊維のために適している」と記載されている。この90/10コポリマーはスノーホワイトのコポリマーとして記載されており、 L- ラクチドのホモポリマーは透明なフィルムに成形することができる。(ホモポリマーであるより結晶性のポリマーは、白色であるかまたはスノーホワイトの材料であるはずである)。この特許明細書には、「本発明による新規ポリラクチドがラクテートの形で融媒の金属成分を含有する事実が重要であると思われる」と開示されている。さらに、「このポリラクチドは、フィルムおよび繊維の製造における使用が見出され、通常の熱可塑性樹脂を製造する方法により製造することができる」と記載されている。しかし、物理的特性データは、フィルムの強度および柔軟性に関して示されていない。

カナダ国特許第863673号明細書は、それぞれ L- / D- ラクチドの97/3、95/5、92/5/7、5、90/10および85/15の割合での L- ラクチドおよび D- ラクチドコポリマーの組

成物を開示している。これらは手術用器具のための延伸フィラメントとして全て特徴決定されている。約100000 psiの引張強さは高く、伸び率は約20%で、可塑剤は柔軟性を達成するために言及されている。15重量%より少ない D- ラクチド組成物が要求されている。

カナダ国特許第923245号明細書は、 L- および D- ラクチドのコポリマー(例15)が記載されている。90/10のコポリマーは、スノーホワイトのポリラクチドとして記載されている。この特許明細書の方法により製造されたポリラクチドは、通常の熱可塑性樹脂の固う方法により製造されたフィルムまたは繊維の製造において使用されることが述べられている。

米国特許第4719246号明細書は、ポリ(S- ラクチド)およびポリ(R- ラクチド)と記載されているポリ L- およびポリ(D- ラクチド)の単純配合物の使用が開示されている。この例は全て物理的混合物である。「インターロッキング」の特長特性は、ラセミ化合物構造(Stereochemistry of Carbon Compounds, E. L. Eliel, McGraw-Hill, 1962, 第45頁参照)から生じる。ラセミ化合物はインターロックした鎖構造からなり、つまり、 D および L 型(または R および S)はそれぞれ他のものに強性力により結合している。これは、 D と D (または L と L)との力が、 D

と L との力よりも弱いかまたは強かに依存して、結晶体の融点の低下または上昇の原因となることができる。この効果を高めるために高分子のラセミ化合物の必要なことは、両方の D および L のホモポリマーまたは共重合である。このような構造の著しい対称性または規則性は、それらが同じものかまたは類似であるために、著しく規則的な強性力により、相互に適合することができるか、またはインターロックすることができる。これはかなりの結晶性になる。ラセミ化合物の種類は、古典的な化学にさかのぼる長い歴史を有している。

Okuzumi et al.の米国特許第4137921号明細書の例4は、 L- ラクチドと D- ラクチドとの90/10のランダムコポリマーを開示しているが、本発明の利点は得られていない。Hutchinsonの米国特許第4789726号明細書は、高分子量材料を形成させ、次いでこれを制御した多分散性の低分子量生物に分解することによる低分子量のポリエステル、特にポリラクチドの製造方法を開示しているが、工程においてモノマーを除去している。

米国特許第3736646号；第3773819号；第3887698号；第4273920号；第4471077号；および第4578384号明細書は、生分解性および生体適合性である持続的に薬物を放出する材料としてのラクチドポリマーおよびコポリマーの使用を開示している。しかし、フィルム押出または成形のような通常の熱成形法からのこのポリマーの物理的特性は記載されていない。

付加的に関連する技術は次のようなものである：低分子量のポリ D- ラクチドは、最近では高分子量の D ラクチドに、カフェイン、サリチル酸またはキニジンのような薬品と一緒に添加される。Soderqvist et al., International J. of Pharm. 51, pp. 1-8 (1989)参照。Chabot et al.は、医療用のための L- ラクチドとラセミ D- ラクチドとの重合において、熱安定したモノマーおよび低級オリゴマーを除去し

ている、Polymer, Vol. 24, pp. 53-59, (1983) 参照。
A.S. Chawla および Chang は 4 つの異なる分子量の D、
L-ラクチドポリマーを製造しているが、生体内分解
研究のためにモノマーを除去している、Biomat., Med.
Dev. Art. Org., 13(3&4), pp. 153-162, (1985-86)
参照。Kleine および Kleine はいくつかの低残量モノ
マー、ポリ(乳酸)を、D、L-ラクチドから製造し、
一方でラクチドレベルは重合の間に決定される、Macr
omolekulare Chemie, Vol. 30, pp. 23-38, (1959) 参
照。Kohn et al. も低残量モノマー生成物を製造して
おり、一方でこのモノマー含量はその時間にわたり変
換される、Journ. Appl. Polymer Science, Vol. 29,
pp. 4265-4277, (1984) 参照。M. Vert et al. は、
残量モノマーを排除した高分子量ポリラクチドを調製
している、Makromol. Chem., Suppl. 5, pp. 30-41,
(1981) 参照。M. Vert, Makromol. Chem., Macromol.
Symp. 6, pp. 109-122, (1986) は、類似するポリ(L-
/D、L-ラクチド)ポリラクチドを調製している。
118 頁の第 6 表参照。欧州特許第 3 1 1 0 6 5 (1
9 8 9) 号明細書では、ポリ D、L-ラクチドは、材
料が分解するにつれて薬物を分配するためのインプラ
ント材料として製造されており、この材料は薬品、低
分子量ポリラクチドおよび他の添加剤を含有する；欧
州特許第 3 1 4 2 4 5 (1 9 8 9) 号明細書は、わず
かな量の残量モノマーを有するポリラクチドを調製し

ラクチド) およびポリ(D-ラクチド)の相互に影響
するセグメントを有する組成物を製造することが意図
されている。米国特許第 4 6 6 1 5 3 0 号明細書は、
ポリ(L-乳酸)および/またはポリ(D、L-乳酸)
およびセグメント化ポリエステルウレタンまたはポリ
エーテルウレタンの混合物を開示している。生分解性
材料が成形され、これは成形外科における生物組織お
よび器官の合成の代用品に用いることができる。Barr
ows による PCT 出願の WO 8 7 / 0 0 4 1 9 は、非
吸収性ポリマーおよび生分解性ポリマーの配合物また
は混合物から構成される骨スプレーを開示しており、
ポリ乳酸は生分解性ポリマーの有利なものの一つであ
るが、可塑剤はそれには示されていない。Gogolewski
et al. の PCT 出願の WO 8 4 / 0 0 3 0 3 は、手
術用のフィラメントの製造のためのポリエステルとポ
リウレタンとの配合物を提案している。Cohn et al.,
は、Journal of Biomed. Mater. Res., Vol. 22 p.
993, 1988 の生分解性 PEO/PLA ブロックコポリ
マーには、ポリ(エチレンオキシド)およびポリ(乳
酸)の物理的混合物を開示している。

乳酸またはラクチドポリマーは、ラクチドモノマー
または乳酸、または乳酸のオリゴマー、または乳酸の
オリゴマーの誘導体、またはラクチドのオリゴマーの
誘導体を可塑剤として使用することにより柔軟な高い
伸長性の組成物の原料となることができるといふ開示

しており、このポリマーはメソ D、L-ラクチドまたは
他のモノマーの重合により製造される；ドイツ連邦共
和国特許出願公開第 3 8 2 0 2 9 9 (1 9 8 8) 号明
細書は、メソ D、L-ラクチドとラクチドとの重合を
開示しているが、本発明の利点は得られていない；ド
イツ連邦共和国特許出願公開第 3 8 2 0 2 9 9 (1 9
8 8) 号明細書はメソ D、L-ラクチドとラクチドと
の重合を開示しているが、本発明の利点は得られてい
ない。

特に重要であるのは、米国特許第 4 7 1 9 2 4 6 号
明細書は D-ラクチド、L-ラクチドのホモポリマー、
ポリマーまたはこれらの混合物の配合物；D-ラクチ
ドまたは L-ラクチドと少なくとも 1 種のラクチドで
はコモノマーとのコポリマーの配合物を開示している。
この配合物は、ポリ(L-ラクチド)およびポリ(D-
ラクチド)の相互に影響するセグメントを有する組
成物を製造することが意図されている。

米国特許第 3 6 3 6 9 5 6 号明細書は、繊維の形成
を開示しており、つまり物理的混合物を作るために組
成物を配合しないかまたは溶液配合している。米国特
許第 4 7 1 9 2 4 6 号明細書は、D-ラクチド、L-
ラクチドのホモポリマー、これらの混合物のポリマー
の配合物；L-ラクチドまたは D-ラクチドと少なく
とも 1 つのラクチドでないコモノマーとのコポリマー
の配合物を開示している。この配合物は、ポリ(L-

は、先行技術においてどこにもない。先行技術の組成
物は、明確に定義された包摂用の必要条件に通してい
ない。

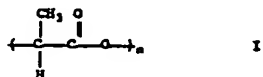
本発明の要約

A. 柔軟性材料を提供する本発明の一部の一般の開
示は、乳酸、ラクチドまたは乳酸のオリゴマー、ラク
チドのオリゴマー、乳酸のオリゴマーの誘導体および
これらの多様な混合物のような可塑剤を用いて均質に
可塑化されている、乳酸(L-乳酸または D-乳酸の
ホモポリマーまたはコポリマー)またはラクチド(L-
ラクチド、D-ラクチド、メソ D、L-ラクチド、
およびラセミ D、L-ラクチドのホモポリマーまたは
コポリマー)から誘導されているポリ(乳酸)が、良
好な挙動の熱可塑性プラスチックとして使用されるこ
とであり、このプラスチックは通常環境的に著しくゆ
っくりと分解することができるプラスチックの特性
(たとえばポリエチレン等の特性)を模倣している。

本明細書で用いられる均質に分散するという用語は、
材料が、ポリマーと均一にかつ均質に混合しているこ
とを意味する。両方の乳酸およびラクチドが同じ繰り返し
単位を達成することができるため、本明細書で用
いられる一般的な用語のポリ(乳酸)とは、どのよう
に(ラクチド、乳酸またはオリゴマーから)このポリ
マーを製造したかに関する限定なしに、および重合段

層または可塑化レベルへの言及なしに式Iの繰り返し単位を有するポリマーを指している。

一般に、本発明の第1の態様は、柔軟な材料に対して、熱可塑性ポリマー組成物の代用物として使用できる、ポリ(乳酸)および次に示すグループから選択される可塑剤から構成され、その際、可塑剤はポリマー中に均質に分散している環境生分解性組成物を提供する。ポリ(乳酸)ポリマーは、式I:



[式中、nは繰り返し単位の数を表わし、nは少なくとも約150の整数を要する]で示される繰り返し単位を有する。有利に、延伸していない組成物は次の物理的特性を有する: 150 ≤ n ≤ 20000、引張強さ: 約3000~約20000 psi、破断点伸び: 約50~1000%、弾性モジュラス: 約20000~約250000 psi。可塑剤の均質な分散は、透明度は組成物が発泡している場合に僅に一定の方法を用いて得ることができないが、実際に透明な組成物を得ることができる。

もう一つの態様において、延伸していない組成物が約1200~約4000 psiの引張強さを有し、約100~約800%の破断点伸びを有し、約200

は、付加的可塑剤を、処理工程の前、その間またはその後で組成物中に均質混合させることができ、その際、この可塑剤は後記されるような可塑剤のグループから選択される。残留モノマーおよび付加的可塑剤の合計は、柔軟な組成物に対して約40重量%を下回るのが有利であり、約10~約40重量%の間にあるのが特に有利である。

もう一つの態様は、1個以上のラクチドモノマーと触媒を混合し、加熱し、溶融させ; この溶液のモノマーを反応を停止させずに重合させてポリマーを形成させ; 後記されるような可塑剤を形成されたポリマーに均質混合させることよりなるポリ(乳酸)の可塑化されたポリマーの製造方法を包含する。

もう一つの態様は、前記した可塑剤を所望の特性を得るために添加することができるポリ(乳酸)の製造する方法を包含する。

もう一つの態様は、所望の特性を、インフレーションフィルムとしての可塑化したポリ(乳酸)の引き続く押出により達成するために、後記されるような可塑剤をポリ(乳酸)中に混入することによる生分解性のインフレーションフィルムの製造方法を包含する。

本発明に使用することができる可塑剤は、乳酸、ラクチド、乳酸のオリゴマー、ラクチドのオリゴマー、これらの混合物である。有利な乳酸のオリゴマーおよびラクチドのオリゴマーは、式II:

00~約75000 psiの弾性モジュラスを有する場合に、組成物はポリエチレンの代用物であることができる。この組成物は、延伸していない組成物が約4500~約10000 psiの引張強さ、約100~600%の破断点伸び、約165000~225000の弾性モジュラスおよび約150~約190 Fの融点を有する場合にポリプロピレンの代用物であることができる。

本発明のもう一つの態様は、次の工程:

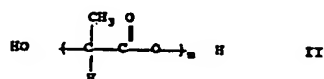
(a) D-ラクチド、L-ラクチド、メソD、L-ラクチド、ラセミD、L-ラクチドおよびこれらの混合物からなるグループから選択されたラクチドモノマーを、適当な触媒の存在で重合させ、

(b) 完全な重合の前に反応を停止することができるよう重合を制御し、

(c) 残留モノマーのレベルを監視し、

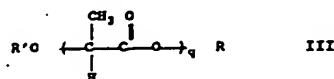
(d) 完全な反応の前に、あらかじめ決められた量の未反応のモノマーをポリマーに関連して捕捉されるように重合を停止させ、および

(e) ポリマーおよび未反応モノマーを均質に可塑化された組成物を得るために処理することよりなる熱可塑性ポリマー組成物の代用物として使用することができる環境生分解性組成物を製造する方法を提供する。この重合反応は、約40重量%に到達するまでのモノマーレベルで停止するのが有利である。所望の場合に



[式中、mは整数: 2 ≤ m ≤ 75を表わす]により定義される。有利なmは整数: 2 ≤ m ≤ 10である。

本発明に使用することができる他の可塑剤は、式III:



[式中、RはH、アルキル、アリール、アルキルアリールまたはアセチルを表わし、およびRは飽和されてあり、

R'はH、アルキル、アリール、アルキルアリール、またはアセチルを表わし、およびR'は飽和されてあり、RおよびR'は双方ともHではなく、qは整数: 2 ≤ q ≤ 75である]により定義されるグループおよびこれらの混合物から選択される乳酸のオリゴマーの誘導体である。有利なqは整数: 2 ≤ q ≤ 10である。

柔軟性のための、乳酸またはラクチドモノマー可塑剤は、ポリマーの約10~約40重量%の量で存在し、一方、ラクチドのオリゴマーまたは乳酸のオリゴマー

および乳酸のオリゴマーの誘導体のような可塑剤は約 10 ~ 約 60 重量% の量で存在することができる。この組成物は、非分解性ポリマー、たとえばポリエチレンの柔軟性、透明度および韧性のような所望の特性の多くを有する。さらに、可塑剤の存在は溶融工程を容易にし、変色を防げ、環境との接触で組成物の分解速度を高める。

均質に可塑化された原料物は、ポリマー中の均質な分散体として可塑剤が保持されるために適した方法で最終生成物に加工すべきである。均質な分散体を得るための処理は：

- (1) 均質な分散体として可塑剤が保持されるために適した速度で組成物を急冷する；
- (2) 溶解加工し、均質な分散体として可塑剤が保持されるために適した速度で組成物を急冷する；および
- (3) 均質な分散体として可塑剤が保持されるために適当な方法で組成物を加工して最終生成物にすることとなる。

この組成物は可塑剤約 2 ～ 約 60 重量%を含有することができる。ラクチドが選択される場合、この組成物は有利に、乳酸、D-ラクチド、L-ラクチド、メソ D、L-ラクチド、ラセミ D、L-ラクチドおよびこれらの混合物からなるグループから選択される可塑剤約 10 ～ 約 40 重量%を含有する。

として使用するのに適した環境的に分厚性のポリマー組成物を提供する。この組成物はポリ（乳酸）からなり、繰り返し単位はL-またはD-順像体であり、どちらかの順像体が優位であり、後配されるような可塑剤はそこに均質に分散しており、その際、延伸されていない組成物は少なくとも5000 psiの引張強さ、少なくとも200000 psiの接離モジュールの物理的特性を有し、無色である。この組成物は約70°Cより上でも形状安定性であるように調節することができる。

本発明のもう一つの態様は、式 I のコポリマーからなる結晶性ポリステレンの代用物を提供し、その際、 n は約 450 ~ 約 10000 の間の整数であり、繰り返し単位は -- または D-- 構造体であり、どちらかの構造体が優位であり、後記されるような約 0.1 ~ 約 10 重量% の可塑剤をその中に均質に分散しており、その際、延伸されていない組成物は、少なくとも約 5000 psi の引張強さ、少なくとも約 200000 psi の接線モジュラス、約 70°C より上の形状安定性の物理的特性を有し、無色である。 -- 構造体と、 D-- 構造体との割合は、有利に約 99/1 ~ 1/99 の間にあり、さらに 利に、約 2.5/97.5 ~ 7.5/92.5 の間または約 92.5/ ~ 97.5/2.5 の間にある。

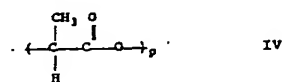
本発明のもう一つの態様は、次の：

所望の場合に、この可塑剤は、ラクチド可塑剤の少
 なくとも一部がポリマーを製造するために使用するモ
 ノマーから立体化学的に異なるように、D-ラクチド、
 L-ラクチド、メソD、L-ラクチド、ラセミD、L-
 ラクチドおよびこれらの混合物からなるラクチドの
 グループから選択することができる。同様に、この可
 塑剤は、ポリマーの製造の間に製造されない式 I I で
 示されるラクチドのオリゴマー、または乳酸のオリゴ
 マーからなることもできる。

物に有利であるのは、配合された組成物を得るために、ポリ（乳酸）に、乳酸のオリゴマー、ラクチドのオリゴマーおよびこれらの混合物からなるグループから選択された第1の可塑剤を溶解配合し、乳酸、レーラクチド、D-ラクチド、メソD、L-ラクチド、ラセミD、L-ラクチドおよびこれらの混合物から選択される第2の可塑剤を溶解配合することにより可塑剤をポリ（乳酸）へ逐次均質混合することである。所望の場合に、式Iにより限定された第1の可塑剤を単独でまたは式Iのオリゴマーと混合して使用することができる。この生成物は第1の可塑剤を第1の温度で配合し、第2の可塑剤を第1の温度よりも低い第2の温度で配合することでもできる。

B. 一般に、結晶性ポリスチレンの代用物のための
本発明の第1の態様は、結晶性ポリスチレンの代用物

- (a) D-またはL-二糖体体のどちらかが優位である第1のポリ(乳酸)；
- (b) ポリ(D-乳酸)またはポリ(L-乳酸)からなるグループから選択された第2のポリ(乳酸)。その際、第1のポリ(乳酸)と第2のポリ(乳酸)との割合は、約1/99～99/1である；および
- (c) 約0.1重量%より多くの後記されるような可塑剤の物理的混合物からなる組成物を提供し、その際、可塑剤は、ポリ(乳酸)中に均質に分散しており、延伸していない組成物は、少なくとも5000 psiの引張強さ、および少なくとも200000の接線モジュラスを有し、約70°Cで形状安定性であり、ほぼ無色である。第1と第2のポリ乳酸の有利な割合は、約98/2～約75/25の間にあり、さらに有利には、約85/15～約95/5である。第1のポリ(乳酸)は、式Iにより定義されることができ、その際、nは約450～約10000の間の整数であり、第2のポリ(乳酸)は式IV：



により定義され、その際、 p は約 450 ~ 約 1000 の間の整数であり、延伸していない組成物は少なくとも 5000 psi の引張強さ、少なくとも 2000

00 p a i の強度モジュラスの物理的特性を有し、無色である。この組成物の組成物は、可塑剤がポリ（乳酸）中に均質に分散している製品を製造するために延伸またはアニールすることができ、この製品は7500 p a i を越える引張強さ、350000 p a i を越える強度モジュラス、70°Cより上の温度での熱寸法安定性の物理的特性を有する。この製品は二軸延伸されていてもよい。

本発明のもう一つの態様は、延伸された結晶性ポリスチレンフィルムまたはシートの代用物として用いるために適当な延伸およびアニールされた環境分解性のフィルムまたはシート製品を提供し、これは式Iのコポリマーのフィルムまたはシートから構成され、その際、nは約450～約10000の間にあり、繰返し単位はL-またはD-糖単位であり、どちらかの糖単位が優位であり；この製品は後記される可塑剤の残存物がその中に均質に分散されており、延伸およびアニールされた製品は、7500を越える引張強さ、350000を越える強度モジュラスおよび約70°Cより上の温度で熱寸法安定性の物理的特性を有する。この製品は二軸延伸されていてもよい。この製品の他の態様は後記された他の可塑剤を含有することもできる。

もう一つの態様は、延伸された結晶性ポリスチレンフィルムまたはシートの代用物として使用するために適当な延伸およびアニールされた環境分解性フィルム

またはシート製品を提供し、これは約0.09～約99重量%の式Iのポリ（乳酸）、その際、nは約450～約10000の間の整数であり、D-またはL-糖単位のどちらかが優位である；および約99～約0.09の間の式IVのポリ（乳酸）、その際、pは約450～約10000の間の整数であり、繰返し単位はD-またはL-糖単位である；以下、ポリ（乳酸）中に均質に分散している後記される可塑剤からなり、この製品は7500 p a i を越える引張強さ、350000 p a i を越える強度モジュラスの物理的特性を有し、および70°Cより上の温度で熱形状安定性である。この製品は二軸延伸されていてもよい。

もう一つの態様は、式Iのコポリマーを含有する環境分解性ポリマーフォーム組成物を提供し、その際、nは約450～約10000の整数であり、繰返し単位はL-またはD-糖単位であり、どちらかの糖単位が優位であり、後記される可塑剤は其中に均質に分散しており、その際、この組成物は70°Cより上で形状安定性である。

本発明のもう一つの態様は、結晶性ポリスチレンの代用物として適当な環境分解性ポリラクチド製品を提供し、これはポリ（乳酸）；ポリ（乳酸）中に均質に分散された後記された可塑剤を含有し、その際、ポリ（乳酸）は、約50000～400000の間の数平均分子量Ma、少なくとも約7500 p a i の引張強

さおよび少なくとも350000の強度モジュラス、70°Cより上の形状安定性を有し、ほぼ製品に加工した後で透明で無色である。

本発明における組成物および方法のために配慮される可塑剤は、次の様なものである：

(a) 乳酸、D-ラクチド、L-ラクチド、メソD、L-ラクチド、ラセミD、L-ラクチド、乳酸のオリゴマー、ラクチドのオリゴマー、これらの混合物；乳酸のオリゴマーおよび式IIIにより定義されるラクチドのオリゴマー；その際、mは整数：2 ≤ m ≤ 75である；および

(b) 式IIIにより定義される乳酸のオリゴマーの1種以上の誘導体、その際、RはH、アルキル、アリール、アルキルアリールまたはアセチルであり、Rは飽和されており、R'はH、アルキル、アリール、アルキルアリールまたはアセチルであり、R'は飽和されており、RおよびR'は両方ともHであることができず、qは整数：2 ≤ q ≤ 75である。

この可塑剤は重合反応からの残存可塑剤、または組成物に添加される付加的な可塑剤として存在してもよい。

特別な組成物または加工特性を得るために、可塑剤は、(a) ラクチドのオリゴマーまたは乳酸のオリゴマーからなるグループから選択された第1の可塑剤；および、乳酸、D-ラクチド、L-ラクチド、メソD、

L-ラクチド、ラセミD、L-ラクチドおよびこれらの混合物からなるグループから選択された第2の可塑剤；および(b) 式III（その際、RはH、アルキル、アリール、アルキルアリールまたはアセチルを被わし、Rは飽和されており；R'はH、アルキル、アリール、アルキルアリールまたはアセチルを被わし、R'は飽和されており、RおよびR'の両方ともHであることはなく、qは整数：2 ≤ q ≤ 75である）により定義される乳酸のオリゴマーの1種以上の誘導体からなるグループから選択される第1の可塑剤；および乳酸、D-ラクチド、L-ラクチド、メソD、L-ラクチド、ラセミD、L-ラクチドおよびこれらの混合物からなるグループから選択される第2の可塑剤として存在してもよい。

存在する可塑剤の量は、約0.1重量%より上でなければならない。この上限は、ここで限定されたように結晶性ポリスチレンに対する物理的特性を付与するような可塑剤の量により限定される。可塑剤の有利な量は、約0.1重量%～10重量%の間である。可塑剤はたとえば、(1) ほぼ透明性を提供するための作用、(2) 加工の間の分解を妨げる作用、(3)

加工の間の着色を妨げる作用を行う量で添加することができる。この可塑剤は、均質な分散が得られるように配に対する使用において公知の方法（たとえば、すり配合）により添加することができる。

もう一つの態様は環境分厚性フォームまたはシート状のポリマーの組成物の製造方法を提供し、これは、D-ラクチド、L-ラクチド、D、L-ラクチド、メソD、L-ラクチド、ラセミD、L-ラクチドおよびこれらの混合物からなるグループから選択されるモノマーの溶融配合物を共重合させ、その際、このモノマーはD-またはL-糖体体のどちらかが優位であるようなD-およびL-糖体体を提供するように選択され、組成物中でここで示された可塑剤の均質な分散を達成する前に、この重合反応を終了させ、その際、延伸していない組成物は少なくとも5000 psiの引張強さ、および少なくとも200000 psiの接線モジュラスを有し、およびポリマー中で均質な分散体として可塑剤が保持されるように組成物を処理し、それによりはばむしよな組成物を延伸することとなる。付加的な可塑剤が所望の場合、重合反応を終了させた後に添加することができる。この組成物は後に記載するように透明にすることもできる。

この方法は、有利に、約1/99~99/1の間のL-糖体体対D-糖体体の割合が提供されるように、モノマーのタイプおよび量を選択する。さらに有利に、このモノマーは、約2.5/97.5~7.5/92.5または92.5/7.5~97.5/2.5の間のL-糖体体対D-糖体体の割合が得られるように選択される。さらに有利に、この方法は、D-ラクチドま

たはL-ラクチド約85~95重量%、およびメソD、L-ラクチドまたはラセミD、L-ラクチド約5~15重量%からなる溶融配合物中に選択されたモノマーを使用する。

このポリマー組成物は、少なくとも7500 psiおよび少なくとも350000 psiの接線モジュラスを有するポリマーのフィルムまたはシートを提供するために、有利に、フィルムまたはシートに押出成形し、延伸および/またはアニールにより物理的に処理することができる。付加的な処理は、ポリマー組成物の二軸延伸および熱処理からなる。

この処理は、触媒の添加、配合によるD-ラクチドまたはL-ラクチドがモノマーの添加およびポリマーの延伸よりなることができる。有色体は重合を不活性ガス中でかつ140°Cより低い反応温度で実施することにより排除することができる。所望の場合に、この処理工程は、組成物のガラス転移温度より上でのアニールを有しており、それにより高い加熱歪み温度を得ることができる。

C. 第三の一般的な態様は、ポリ(乳酸)の物理的混合物；ポリ(エチレンテレフタレート)、ステレン、エチレン、プロピレン、塩化ビニル、酢酸ビニル、アルキルメタクリレート、アルキルアクリレートのポリマーまたはコポリマーおよびこれらの物理的混合物か

ら選択された1種以上のポリマー；および後記された1種以上の可塑剤の配合物からなる環境分厚性組成物を提供する。

この配合物中に存在するポリ(乳酸)は、式I(その際、nは75~10000の整数である)により置き換えることができる。

本発明に使用される可塑剤は、D-乳酸、L-乳酸、ラセミD、L-乳酸、D-ラクチド、L-ラクチド、メソD、L-ラクチド、ラセミD、L-ラクチド、乳酸のオリゴマー、ラクチドのオリゴマー、およびこれらの混合物である。乳酸のオリゴマーおよびラクチドのオリゴマーは、式II(その際、mは整数：2≤m≤75)により定義される。有利に、mは整数：2≤m≤10である。この限度は、それぞれ約5400より下、および約720より下の数平均分子量に相当する。

本発明に使用される他の可塑剤は、式III(その際、RはH、アルキル、アリール、アルキルアリール、またはアセチルであり、Rは飽和されており、R'はH、アルキル、アリール、アルキルアリール、またはアセチルであり、R'は飽和されており、RおよびR'は、両方ともHではなく、qは整数：2≤q≤75である)により定義される乳酸のオリゴマーの誘導体およびこれらの混合物である。有利に、qは整数2≤q≤10である。

この可塑剤は、所望の特性を提供するような量で存在することができる。たとえばここに示されたおよび他の一般的な態様で示された可塑剤の多様なタイプは、

(a) 溶融配合組成物のより有効な相容性；(b)

配合及び加工工程での改善された加工特性；および(c) 水分によるポリマーの膨張および分厚性の調整および調節を提供する。柔軟性のために、可塑剤は高い量で存在するが、一方他の特性は低い量により高められる。この組成物は、純粋な非分厚性ポリマーの所望の特性の多くを提供する。さらに、可塑剤の存在は、溶融加工を容易にし、変色を妨げ、環境との接触で組成物の分解速度を高める。均質に可塑化した組成物は、特定の特性のために可塑剤がポリマー中の均質な分散体として保持されるような方法で最終生成物に加工すべきである。これらは、次のようなものである：

(1) 均質な分散体として可塑剤が保持されることができるような速度で組成物を急冷する；(2) 溶融加工し、および均質な分散体として可塑剤が保持されるような速度で組成物を急冷する；および(3) 均質な分散体として可塑剤を保持する様々な方法で組成物を加工して最終生成物にする。この可塑剤は、有利に、混合配合したポリマー中ではなくとも、ポリ乳酸中に少なくとも均質に分散する。

特に有利なのは、乳酸のオリゴマー、ラクチドのオリゴマーおよびこれらの混合物からなるグループから

選択された第1の可塑剤を溶解配合し；乳酸、L-ラクチド、D-ラクチド、メソD、L-ラクチド、ラセミD、L-ラクチドおよびこれらの混合物からなるグループから選択される第2の可塑剤を溶解配合させることによる可塑剤のポリ（乳酸）および他のポリマーへの逐次均質混合である。所望の場合に、式I-Iにより定義された第1の可塑剤を単独で、または式I-Iのオリゴマーと混合して使用することができる。この方法は、第1の可塑剤を第1の温度で配合し、第2の可塑剤を第1の温度よりも低い第2の温度で配合することができる。

D. 第4の一般的な態様は、ポリ（乳酸）と、配合された組成物の改善された衝撃強さを供給するような配合相溶性のエラストマーとの物理的混合物の混合物からなる環境分解性組成物を提供する。このようなエラストマーはたとえばHytreol[®]；セグメントポリマーであり、これはポリ（ブチレンテレフタレート）の硬質の結晶性セグメントとポリ（エーテルグリコール）の軟質の非結晶性セグメントのブロックコポリマーである。この一つの例は、Hytreol[®] 4056 (DuPont) セグメントポリエステルとしての商標名により公知である。

前記のものに対して付加的に、1種以上の可塑剤を含有する混合物が図示されている。この混合物は、ここでさらに示したような前記の材料ならびにここでさ

らに示したほかのものと共に使用することができる。

この混合物中に存在するポリ（乳酸）は、式I（その際、 n は75〜10000の整数である）により置き換えることができる。

本発明で使用できる可塑剤は、D-乳酸、L-乳酸、ラセミD、L-乳酸、D-ラクチド、L-ラクチド、メソD、L-ラクチド、ラセミD、L-ラクチド、乳酸のオリゴマー、ラクチドのオリゴマーおよびこれらの混合物である。乳酸のオリゴマーおよびラクチドのオリゴマーは、式II（その際、 m は整数：2 ≤ q ≤ 75である）により定義される。この限界は、それぞれ約5400より下、および約720より下の数平均分子量に相応する。

本発明に使用される他の可塑剤は、式III（ R はH、アルキル、アリール、アルキルアリール、またはアセチルであり、 R は飽和されており、 R' はH、アルキル、アリール、アルキルアリール、またはアセチルであり、 R' は飽和されており、 R および R' は両方ともHではなく、 q は整数：2 ≤ q ≤ 75である）により定義されるグループから選択される乳酸のオリゴマーの誘導体およびこれらの混合物である。

この可塑剤は、所望の特性を提供するような量で存在することができる。たとえば、ここに示されたおよび他の一般的な態様において示された可塑剤の多様なタイプは：(a) 溶解配合コポリマーのより有効

な相溶性；(b) 配合および加工工程の間の改善された加工特性；(c) 水分によるポリマーの感受性および分解性の調節および調整を提供する。柔軟性のためには可塑剤は高い量で存在するが、一方で他の特性は低い量により高められる。この組成物は、純粋な非分解性ポリマーの所望の特性の多くを提供する。さらに、可塑剤の存在は、溶融加工を容易にし、変色を防ぎ、環境との接触で組成物の分解速度を高める。均質に可塑化した組成物は、特定の特性のために可塑剤がポリ乳酸および／またはそれと混合配合したポリマー中の均質な分散体として保持されるような方法で最終生成物に加工すべきである。この工程は、次のようなものである：(1) 均質な分散体として可塑剤が保持されることができるとして組成物を急冷する；(2) 溶融加工し、および均質な分散体として可塑剤が保持されるような速度で組成物を急冷する；および(3) 均質な分散体として可塑剤を保持する様々な方法で組成物を加工して最終生成物にする。

特に有利なのは、乳酸のオリゴマー、ラクチドのオリゴマーおよびこれらの混合物からなるグループから選択された第1の可塑剤を溶解配合し；乳酸、L-ラクチド、D-ラクチド、メソD、L-ラクチド、ラセミD、L-ラクチドおよびこれらの混合物からなるグループから選択される第2の可塑剤を溶解配合させることによる可塑剤のポリ（乳酸）および他のポリマー

への逐次均質混合である。所望の場合に、式IIIにより定義された第1の可塑剤を単独で、または式IIIのオリゴマーと混合して使用することができる。この方法は、第1の可塑剤を第1の温度で配合し、第2の可塑剤を第1の温度よりも低い第2の温度で配合することができる。

図面の簡単な説明

第1図は、組成物中の可塑剤としてのラクチドの%量（横軸X）と、PSIで測定した引張強さ（縦軸Y）との間の関係を示すグラフである。

第2図は、組成物中の可塑剤としてのラクチドの%量（横軸X）と、1000PSIで測定した弾性モジュラス（縦軸Y）との間の関係を示すグラフである。

第3図は、組成物中の可塑剤としてのオリゴマーの%量（横軸X）と、PSIで測定した引張強さ（縦軸Y）との間の関係を示すグラフであり、曲線Aは90/10コポリマーについてであり、曲線Bは92.5/7.5コポリマーについてである。

第4図は、組成物中の可塑剤としてのオリゴマーの%量（横軸X）と、1000PSIで測定した弾性モジュラス（縦軸Y）との間の関係を示すグラフであり、曲線Aは90/10コポリマーについてであり、曲線Bは92.5/7.5コポリマーについてである。

第5図は、本発明の図示により製造された封鎖組成

物のDSCプロットを示すグラフである。温度はCで測定し(横軸X);熱流はmWで測定した(縦軸Y)。曲線Aは材料の第1の走査を表わし、曲線Bは第2の走査を表わす。

第6図は、例80の組成物のDSCプロットを示すグラフである。温度はCで測定し(横軸X);熱流はmWで測定する(縦軸Y)。曲線Aは材料の第1の走査を表わし、曲線Bは第2の走査を表わす。

第7図は、例81の組成物のDSCプロットを示すグラフである。温度はCで測定し(横軸X);熱流はmWで測定する(縦軸Y)。曲線Aは材料の第1の走査を表わし、曲線Bは第2の走査を表わす。

第8図は、例5Bの非アニール90/10、L-/D、L-ラクチドコポリマーの示性走査熱重測定(DSC)プロットを表わす。温度はCで測定し(横軸X);熱流はmWで測定する(縦軸Y)。曲線Aは急冷していないコポリマー、曲線Bは急冷したコポリマーである。

第9図は、70Cで100分間保持した後での例5Bの材料のDSCプロットを表わす。温度はCで測定し(横軸X);熱流はmWで測定する(縦軸Y)。曲線Aは急冷していないコポリマー、曲線Bは急冷したコポリマーである。

第10図は、185Fで一晩中アニールした後での例5Bの材料のDSCプロットを表わす。温度はCで

測定し(横軸X);熱流はmWで測定する(縦軸Y)。曲線Aは急冷していないコポリマーである。

第11図は、乳酸カルシウム5%を配合されている例5Bの材料のDSCプロットを表わす。温度はCで測定し(横軸X);熱流はmWで測定する(縦軸Y)。曲線Aは急冷していないコポリマー、曲線Bは急冷したコポリマーである。

第12図は、Cでのポリスチレン(曲線A)および160Cでの例8Bで製造されたラクチドポリマー(曲線B)の1000の単位の溶融粘度(polise)(縦軸Y)対1000の単位の剪断速度特性(1/sec)(横軸X)の比較である。

第13図は、例8BのコポリマーのDSCプロットを表わす。温度はCで測定し(横軸X);熱流はmWで測定する(縦軸Y)。曲線Aは急冷していないコポリマー、曲線Bは急冷したコポリマーである。

第14図は、例8Bのコポリマーに添加されたL-ラクチドホモポリマーについてのDSCプロットを表わす。温度はCで測定し(横軸X);熱流はmWで測定する(縦軸Y)。曲線Aは急冷していないコポリマー、曲線Bは急冷したコポリマーである。

第15図は、例8のコポリマーおよびL-ラクチドのホモポリマーの例23Bの配合されたコポリマーについてのDSCプロットを表わす。温度はCで測定し(横軸X);熱流はmWで測定する(縦軸Y)。曲線

Aはコポリマーの急冷していない配合物、曲線Bはコポリマーおよびホモポリマーの急冷した配合物である。

第16図は、90/10、L-/D、L-ラクチドコポリマー対残留ラクチドモノマーのガラス転移温度のプロットを示す。横軸Xは重量%で測定したラクチドであり、縦軸YはCで測定したT_gである。

第17図は、ポリスチレン5重量%を配合した90/10、L-/D、L-ラクチドコポリマーのDSCプロットを示す。温度はCで測定し(横軸X);熱流はmWで測定する(縦軸Y)。曲線Aは第1の加熱;曲線Bは第2の加熱である。

本発明および有利な実施態様の詳細な説明

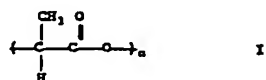
A. 第1の一般的な態様

ここで開示された環境生分解性組成物は、環境に許容性でかつ適合性の物質にまで完全に分解することができる。この分解の中間生成物:乳酸およびラクチドまたは乳酸の短鎖オリゴマーは、広く分布した天然に生じる物質であり、広範囲な生物により容易に代謝される。この天然の最終分解生成物は、二酸化炭素と水である。少量の他の材料、充填剤または増量剤を含むようなこの組成物の意図された同等のものは、材料の適当な選択により完全に環境生分解性であることができる。本明細書中のこの組成物は、環境に許容性材

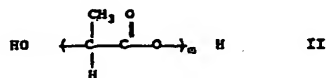
料を提供する、それというのもその物理的劣化および分解は、それに置き換えられる通常の非分解性プラスチックよりも急速におよび完全であるためである。さらに、組成物の全てまたは大部分がポリ(乳酸)および/または乳酸が誘導されるラクチドまたはオリゴマーであるため、残留物は残らないかまたは少量のより緩慢に分解する残留物だけが残留する。この残留物は、塊状生成物より大きな表面積および予想より速い分解速度を有する。

本発明の一般的な適用は、本発明の第1のおよび一般的態様である。D-ラクチド、L-ラクチド、D、L-ラクチドのホモポリマーならびにD-ラクチド、L-ラクチド;D-ラクチド、D、L-ラクチド;L-ラクチド、D、L-ラクチド;およびD-ラクチド、L-ラクチドおよびD、L-ラクチドのコポリマーは全て、ラクチドモノマー、乳酸、ラクチドのオリゴマー、乳酸のオリゴマー、オリゴマーのラクチドの誘導体およびこれらの混合物により可塑化し、ポリマー中に均質に分散している場合、本発明において有効な材料を生じさせる。可塑剤は、重合が完了する前に反応を停止させることにより製造することができる。ラクチドモノマー(D-ラクチド、L-ラクチド、D、L-ラクチド、またはこれらの混合物)、乳酸、ラクチドのオリゴマー、または乳酸のオリゴマーまたは全てのL-、D-およびD、L-配置を含めたその誘導体

およびそれらの混合物から構成される場合により付加的可置剤は、成形されたポリマーに添加することができる。本発明の態様は一般に多様なポリラクチドに対して適用することができる一方で、有利なポリマーは、式 I :



[式中、nは重合度(繰り返し単位の数)を表わす]で定義され、ポリマーの製造のために使用されるモノマーの均質な重合から誘導される可置剤により可置化される。可置剤はポリマーと均質に混合されればそれだけその特性は良くなる。実際に著しく均質な混合は、さらに後記する本発明の利点を得るために必要である。所望の場合に、付加的モノマーまたはオリゴマーの可置剤は、重合の後に組成物中に残留する残留モノマーまたはオリゴマーに添加することができる。可置剤に対して有効な全ての L-, D-, D, L-配置およびこれらの混合物、両方のランダムおよびブロック配置を包含する有利な乳酸のオリゴマーおよびラクチドのオリゴマーは、式 II :



めに必要な温度、圧力および剪断速度を低下させる。

(c) この可置剤は、ポリ(乳酸)の押出成形の間の発熱および必然的な変色および分子量の減少を防げる。

(d) この可置剤は、ポリマー単独では見られなかった耐摩耗性を組成物に付与する。

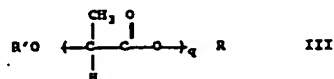
さらに、この可置剤は、ポリラクチドと他の分解性および非分解性ポリマーとの熔融配合のための相容剤として作用させることができる。これは、2つの異なるポリマーの熔融混合をより均質に結び付け、かつ混合し、可置剤の存在で十分に分散した配合物にすることができる。この可置剤は溶液配合においても効果を改善することができる。

前記の下付文字の n, m および q は、ポリマーまたはオリゴマーのマー(繰り返し単位)の平均数を表わす。本明細書で使用した数平均分子量 M_n は、個々のマーの分子量に n, m または q を掛けることによりマーについて記載し、ポリ(乳酸)に対してこの数は 72 である。ポリマー中に存在するマーの数は、重合度と呼ばれる。この問題をさらに議論している次の文献を 照: Polymer Chemistry an Introduction, 2nd Edition, R. Seymour et al., Marcel Dekker, Inc., 1988 および Introduction to Polymer Chemistry, R. Seymour, McGraw-Hill, New York, 1971.

ポリマー中の L-ラクチド、D-ラクチドおよび D,

[式中、mは整数: $2 \leq q \leq 75$ である]で定義される。有利に m は整数: $2 \leq q \leq 10$ である。

可置剤に対して有効な全ての L-, D-, D, L-配置およびそれらの混合物、両方のランダムおよびブロック配置を包含する乳酸のオリゴマーおよびその誘導体は、式 III :



[式中、R は H、アルキル、アリール、アルキルアリールまたはアセチルを表わし、R は飽和されており、R' は H、アルキル、アリール、アルキルアリールまたはアセチルを表わし、R' は飽和されており、R および R' は両方とも H であることはなく、q は整数: $2 \leq q \leq 75$ を表わす; およびその混合物]で定義される。有利な q は整数: $2 \leq q \leq 10$ である。

ポリマー組成物に添加される可置剤は、次のような機能を有する:

(a) これはポリマーだけの組成物においては見られなかった柔軟性および軟質性をポリマー組成物へ誘導する可置剤として作用する。

(b) ポリ(乳酸)へのこの可置剤の添加は、ポリマーの熔融粘度を減少させ、組成物から熔融させるた

L-ラクチドの割合は柔軟な熱可塑性プラスチックを得るために重要ではない; しかし、D, L-ラクチドの割合は、さらに後記するように特定の性質を定めることができる。L-ラクチド、D-ラクチドおよび D, L-ラクチドの部は、ホモポリマーまたはコポリマーを形成するために広い重量比にわたり変えることができる。本発明により使用されるこのラクチドモノマーは市販されており、従って、モノマー反応体自体またはそれを製造する方法は本発明の部分を構成しない。

D-ラクチドは、D-乳酸のグラクトンまたは環状二量体である。どうように、L-ラクチドは L-乳酸の環状二量体である。メソ D, L-ラクチドは D-および L-乳酸の環状二量体である。ラセミ D, L-ラクチドは D-ラクチドと L-ラクチドとの混合物からなる。本明細書において単独で使した場合、「D, L-ラクチド」の用語は、メソ D, L-ラクチドまたはラセミ D, L-ラクチドを含めたものとする。

ラクチドを製造するための文献に報告された方法の一つは、高真空下で乳酸を脱水することである。この生成物は高温で低圧で蒸留される。ラクチドおよびその製造は、W. H. Carothers, C. L. Dorough および W. J. Johnson (J. Am. Chem. Soc. 54, 761-762 [1932]); J. Gay Lussac および J. Pelouse (Ann. 7, 43 [1833]); C. A. Bischoff および P. Walden (Chem. Ber. 26, 263 [1903]; Ann. 279, 171 [1904]); R

よび Heinrich Byk (Ger. Pat. 247,826 [1912]); thorough Chem. Abstr. 8, 554, 2034 [1914])に記載されている。

光学活性酸は、細菌の種類 *Lactobacillus*、たとえば *Lactobacillus delbrueckii*, *L. salivarius*, *L. casei* 等の多数の菌株を用いたほとんど無害の炭水化物生成物、副生成物および廃棄物の直接発酵により製造することもできる。光学活性酸は、亜鉛アンモニウム塩またはアルカロイドの塩、たとえばモルフィンを介してラセミ混合物の分割により得ることもできる。L-ラクチドは144の分子量を有する白色粉末である。純粋でない市販の生成物を本発明により使用する場合、これは無水メチルイソブチルケトンから再結晶により生成するのが有利である。L-ラクチドのスノーホワイトの結晶は96~98°Cで溶融する。本明細書で使用されているように、記号Cは摂氏度の度合を示し、記号Cで置き換えられ、同様に、記号Fは華氏度の度合を示し、記号Fで置き換えられる。

D, L-ラクチドの製造において使用されるD, L-乳酸は市販されている。D, L-乳酸は、ラクトニトリルの加水分解によりまたは、細菌の種類 *Lactobacillus* の菌株を用いたほとんど無害の炭水化物生成物、副生成物および廃棄物の直接発酵により合成的に製造することができる。D, L-ラクチドは144の分子量を有する白色粉末である。本発明により純粋で

ない市販の生成物を使用する場合、無水メチルイソブチルケトンから再結晶させることにより生成するのが有利である。90~130°Cで溶融する粥状の半個形物からなるこのような市販の生成物は、メチルイソブチルケトンから再結晶させ、木炭を用いて脱色した。このような再結晶を3回行った後、生成物は真空放出で真空中でドラム乾燥した。こうして得られたスノーホワイトの結晶は115~128°Cで溶融するD, L-ラクチド混合物からなる。

本発明により組成物の製造において、これは液相中で冷却し排気した容器中で18個までの炭素原子を有するカルボン酸のスズエステルの存在で行うのが有利である。しかし、この組成物は、大気圧で不活性ガスたとえば窒素により覆われた重合系を用いて製造することもできる。重合を酸素または空気存在で行う場合、いくらかの着色が、分子量および引張強さにおいて生じる減少と共に生じる。この工程は、残留モノマーが粘性ポリマー溶液の中に捕捉されるために重合がこの後の段階で緩慢であるような温度で行うことができる。この目的にとって有利な温度は、一般に純粋なL-ラクチドの融点と純粋なD, L-ラクチドの融点との間、または97~127°Cの間にある。本発明の範囲を限定するものではないが、約129°Cより下で次のようなことが起こると信じられている：

1. 反応物のL-およびD, L-ラクチドモノマーのラクチドモノマー混合物は、共晶混合物を形成するために溶融され、これは誘導性の液体つまり1種、2種または3種のモノマーの均質な溶液に溶融する。
2. この液体溶液物を触媒により重合させ、均質な粘性の溶液を形成させ、生じた未反応モノマーは、別の不均一相としてではなく、溶液としてポリマーと結合されて捕捉される。長くないモノマーは、この反応が制御された極端な分散体であるために反応することができ、およびポリマーの活性末端基の低い濃度と有

効に接触することができない。

3. この重合は終了するかまたはかなり緩慢にされ、その結果、室温でモノマーおよびポリマーの混合物が固溶体であり、これは可塑性、透明性および柔軟性を混合物に付与する。

4. 触媒は失活され、次の溶融加工は重合を再開しない。

5. この可塑化された組成物は、残留するモノマーが極めて高い沸点、たとえばラクチドは810°Fで142°Cの沸点を有するでありその揮発性及び安定性、ポリラクチドとしっかりと結合しているため完全に安定性である。

もう一つは、この方法はL-ラクチドと200°Cの間の温度で行うことができ、乳酸およびラクチドは、引き続き、次の加工工程としてポリマー中に溶融または溶剤配合される。約200°Cの温度はコポリマーが分解する傾向のため望ましくない。95~200°Cの範囲内の温度の増加は、一般に重合の速度を増大させる。良好な結果は、L-ラクチドおよびD, L-ラクチドの混合物の約110~160°Cの温度での加熱により得られる。

本発明により使用されるこの触媒は、18個までの炭素原子を有するカルボン酸のスズ塩およびエステルである。このような酸の例は、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、酪酸、酪酸、カプロン酸、カプリル酸、ペラ

ルゴン酸、カブリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸および安息香酸である。良好な結果は酢酸スズ(II)およびカプリル酸スズ(II)で得られる。

この触媒は通常の触媒量で用いられる。一般に、 β -ラクチドおよびD、 β -ラクチドの総重量に対して約0.001～約2重量%の範囲内の触媒濃度が適当である。約0.01～約1.0重量%の範囲内の触媒濃度が有利である。良好な結果は、触媒濃度が約0.02～約0.5重量%の範囲内にある場合に得られる。特別な場合において触媒の正確な量は、広範囲で、使用する触媒および時間および温度を含めた作業量に依存する。正確な条件は、当業者により容易に決定することができる。

重合工程反応時間自体は、反応温度、個々の触媒、触媒の量および液体付形剤が使用されるかどうかの他の反応量により支配される。この反応時間は、数分から数時間、または数日まで変えることができ、使用する条件の個々の調整に依存する。モノマーの混合物の加熱は、重合の所望のレベルが検出されるまで続けられる。この重合のレベルは残存モノマーについての分析により決定することができる。前記したように、この反応温度は、モノマーの組み込みを増大させ、重合反応器から直接生じる可塑化された組成物を提供するために選択することができる。この反応は、この組

成物がモノマーのポリマーへの変換を達成するような、つまり所望の可塑化が達成されるような時間で保持することができる。本発明の 利な態様において、約2～30%のラクチドは、達成すべき可塑化の度合に依存して未反応に留まる。

一般に、不純物の存在は触媒の失効および/または反応時間の増大の傾向があるため、重合は活性水を含まない不純物の不在で行うのが有利である。重合を真空中に無水条件下で行うのも有利である。

本発明のコポリマーは、塊状重合、懸濁重合または溶液重合により製造することができる。この重合は、不活性の通常液体の有機付形剤、たとえば芳香族炭化水素、たとえばベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等；酸素化有機化合物、たとえばアニソール、エチレングリコールのジメチルおよびジエチルエステル；酸、環式およびアルキル置換環式飽和炭化水素を含む通常液体の飽和炭化水素、たとえばヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、アルキルシクロヘキサン、デカンヒドロナフタレン等の存在で行うことができる。

この重合方法は、分回、半連続的、または連続的方法で行うことができる。調整において、ラクチドモノマー反応体および重合を行うための触媒は、公知の重合技術に従っていかなる順序でも混合することができる。このように、触媒はモノマー反応体のどちらかに

添加することもできる。この後、触媒含有モノマーはもう一方のモノマーと混合することができる。もう一つの方法では、モノマー反応体をもう一方の反応体と混合することができる。次いで、触媒をこの反応体混合物に添加することができる。所望の場合に、触媒は、不活性の通常液体の有機付形剤中に溶解または懸濁させることができる。所望の場合に、モノマー反応体は不活性有機付形剤中の溶液としてまたは懸濁液として触媒、触媒溶液または触媒懸濁液に添加することもできる。さらに、触媒およびモノマー反応体は反応釜に同時に添加することもできる。反応釜は通常の熱交換器および/または混合装置を備えていることができる。この反応釜は、ポリマーの製造技術において使用される通常の設備を有している。適当な釜はステンレス鋼釜である。

環境生分解性組成物は、本発明に従って、 β -ラクチド、D-ラクチド、メソD、 β -ラクチド重合に依存して製造され、通常の加工方法により製造されるフィルム、繊維、成形体および種々のような製品に使用される。このような製品は、非医療的使用、つまり人体以外での使用が考慮され、これは通常の環境生分解性プラスチックに置き換えることができる。

たとえば、フィラメントはコポリマーを紡糸口金を通して溶液押出により成形される。フィルムは、生分解性組成物の溶液を流延させ、次いで溶剤を除去し、

加熱プレートを備えた油圧プレス装置中で固形の生分解性組成物をプレス成形するか、またはインフレーションフィルム技術を包含するダイを介して押し出すことにより成形される。

溶液配合、徐冷、および急冷を包含する多様な技術は調整された製品において、つまり本発明のポリマーおよびコポリマーからの成形品において行うことができる。

本明細書中で使用するような急冷とは、ポリマーの著しい結晶化を妨げるために温度を急速に低下させることを指す。ポリマーの結晶化は、完全に行われるまで数分～数時間が必要な緩慢な工程である。所望の場合に、しばらくの間にこの分子をそれ自体著しい結晶格子へと整列させることができるために、温度はガラス転移温度、 T_g より上で保持される。これをアニールという。非晶質溶融物から急冷した場合、このポリマーは必要とされる時間を有しておらず、著しく非晶質のままである。急冷のための必要な時間はサンプルの厚さ、その分子量、溶液粘度、組成およびその T_g に依存し、ガラス状の状態として固まる。溶液粘度および T_g は可塑化および有利に急冷により低下される。薄フィルムは、高い表面積対容積比のために明らかに著しく急速に冷え、一方で、成形品はより厚さが大きくおよび成型の時に熱い型中で過ごす時間が長いためによりゆっくりと冷える。たとえばポリ(β -ラクチ

ド)の規則的構造のものは、コポリマーのようなランダム構造のものよりもより急速に規則し、より急速に結晶化する。

ポリラクチドに関して、融点は、L-ラクチド含量およびさらに構造の規則性に依存して、約150~190°Cである。多様なLおよびD、Lのホモポリマーおよびコポリマーを含めた全てのポリラクチドのT_gは60°Cである。このT_gは、残留ラクチドがポリマーと共に均質に分散している場合に低下する。非晶質状態への急冷は、ポリマーまたはコポリマーが非晶質溶解物の形でその溶解状態からそのT_gより下の温度に急速に冷却される。球晶結晶度を発現させることができる。この結晶がサブミクロンからミクロンサイズの範囲である。後者は容易に分散し、ポリマーサンプルは不透明になる。この結晶形は加熱型に対する安定性を改善する。この球晶結晶度は、微結晶が非晶質区域により分けられているため、しばしば短範囲規則性-長範囲不規則性 (short range order-long range disorder) と呼ばれる。しかし、この微結晶は、擬似架橋として作用し、T_gより上でのしかしその融点より下での寸法安定性を保持する。もう一つの加熱型に対する安定性は、非晶質ポリマーをそのT_gより上の温度であるがその融点よりも下で延伸させることにより得ることができる。ポリマー分子は、長範囲延伸を与えるために延伸され、次いで延伸を完全にする

強度、温度安定性などを含めた成形体の特性を達成する機能を有する。公知の充填剤材料は、アルミニウム粉末、粉末炭酸カルシウム、シリカ、カオリナイト (クレー)、計算マグネシウムなどである。特に有利であるのはデンプンであり、これはこの組成物とよく配合され、全体で環境生分解性の配合物が得られる。他の特性の達成は、この組成物を、ラクチド、グリコシドおよびカプロラクトンの他のポリマーおよびコポリマーと溶解配合することにより作用させることができる。

本発明により調製される組成物は、公知の方法に従って、強化膜層品の製造において使用することができる。一般に、膜層品は、繊維状のマットから製造されるか、またはマトリックスを形成する材料の多数のシートを合せることにより製造され、このマトリックスは繊維状材料を通して溶解した前駆物質または組成物を流し込み、ポリマーを形成させるために成形または油圧プレス成形の間に硬化させることにより統合された構造に固められる。マトリックスの形成において使用される繊維は、天然および合成繊維、たとえば、木材、綿、リネン、大麻等およびガラス、ナイロン、酢酸セルロース等である。

第1の一般的な態様の組成物およびその製造は、次の限定された実施例によりさらに説明される。

ためにヒートセットする、つまりしばらくアニールを行う。非晶質ポリマーはそれにより結晶化し、異なる規則になる、これは長範囲規則性-短範囲不規則性と呼ばれる。透明性および加熱型安定性は有利になる。

詳細な説明は、たとえば"Structural Polymer Properties" Robert J. Samuels, Wiley Publications, N Y, NY 1974の文献を参照することができる。

本発明の組成物の予知される当量は少量の他の材料を含有するようなものである。本発明に従って製造されたこのコポリマーは、所望の場合に、架橋剤、他の可塑剤、着色剤、充填剤等、または少量の他のラクトンモノマー、たとえばグリコリドまたはカプロラクトンの添加により変性することができる。

架橋は、組成物にフリーラジカル開始剤、たとえば過酸化クメンを配合し、高めた温度で成形させることにより作用させることができる。これは熱-および溶剤耐性を改良することができる。硬化は、このコポリマーに多官能性化合物、たとえば多価アルコールを配合し、成形するかまたは熱および真空下で熱成形することにより作用させることができる。ポリマーを硬化させる作用のためのグラフト反応は、コポリマーの架橋および延伸延長の明らかな方法である。

成形体の製造において、充填剤は、硬化する前に組成物中に均質混合することができる。充填剤は、硬さ、

例1

80/20、L-ラクチド/ラセミD、L-ラクチド

L-ラクチド160gおよびラセミD、L-ラクチド40g (両方とも高純度、Purac, Inc., 3重再結晶させた) を、500mlの丸底フラスコに投入し、乾燥窒素を一晩中注いだ。オクタン酸第1スズ10mlを、無水トルエン60mlに溶かし、この溶液10mlを、この融媒溶液の乾燥度を共沸留置により作用させるために、ディーンスタークトラップ (Dean-Stark trap) に蒸留させた。乾燥トルエン50ml中のオクタン酸第1スズ10mlから0.20mlを注入器に取り、反応フラスコ中のラクチドに注入した。窒素浄化は、バブラーを通して反応フラスコに入る注入器針を介して連続的に行なわれる。この窒素流は1秒あたり1~3個の気泡で維持される。このフラスコは、123~127°Cに維持された油槽中で加熱される。加熱の最初の部分により、ラクチドは溶解し、溶液によりゆっくりと混合した。その後、生成物はほとんど粘性になった。20時間加熱した後、フラスコおよび無色透明の生成物を、加熱浴から取りだし、フラスコを割り、生成物からガラスを除くために液体窒素で衝撃させた。このコポリマーを加熱した油圧プレス装置中で成形した。5~10milの厚さのフィルム

第1表 ラクテドにより可塑化されたL-ラクテドおよびD、L-ラクテドのコポリマー(a)の特性

例	1	2	3
フィルム厚, mil	8	8	10
引張強さ, 1000 psi, ASTM D638	3.9	1.7	7.9
伸び率 (%)	280	806	3.5
100%モジュラス, 1000 psi	0.75	-	-
200%モジュラス, 1000 psi	1.20	-	-
破壊モジュラス, 1000 psi	36.8	-	289
アイゾット衝撃強さ, ft-lb/in(N)	0.63	-	0.4
Mn, 1000° s	540	281	341
Mw, 1000° s	270	118	97.5
融着ラクテド(a), (%)	19.5	27.8	2.7

(a) L-ラセミD、L-ラクテドの重量比、80/20

(b) 1/8インチ、ノッチ付サンプル

(c) 重量での熱重量分析による150°Cでの損失重量

例 2

3リットルの丸底フラスコ中で、L-ラクテド1、84kg、ラセミD、L-ラクテド0、46kgおよびオクタン酸第1スズ2、3mlを、例1と同様に投入した。この混合物を3時間アルゴンで撹拌し、次いで125°Cの油浴中で一定の温度で加熱した。この混合物を撹拌を旋回によりゆっくりと混合し、粘度が数時間後に著明に増大する均質で透明で無色の液体を形成された。64時間後に、このフラスコを加熱浴から取りだし、冷却し、ガラスを覆明な透明な固体の生成物から除去した。このゴム状の生成物をスライスに切り、1/8インチ以下に砕き、ドライアイスと一緒にグラ

ムへの圧縮成形は、2分間の時間中に170°Cで200001bの圧力で行なうことができる。このフィルムは、インストロン試験機で引張特性について測定され、その結果は第1表に記載してある。1/8インチの厚さのサンプルは衝撃強さ試験のためにも成形されている。生成物の熱重量分析が実施され、サンプルを4分間150°Cまで加熱して重量損失がなく、60分間150°Cで維持された。サンプルの重量損失は60分間で19.5%で、ほとんど完全であった。この重量損失はラクテドモノマーの損失に起因する。示差走査熱量測定の結果は、この組成物が約110°Cで開始する吸熱を示し、200°Cまで温度が増加するにつれてより顕著になることを示した。融点は観察されなかった。試験体は185°Fで一晩中アニールされ再試験された。これらは透明で、無色で柔軟のままであった。このコポリマーのサンプルは少しも変色せずまたは強度の明らかな損失なしに6回再成形することができた。再フィルムは、繰り返し成形したにもかかわらず、透明で、透明で、無色で、ほとんど柔軟であった。

インダー中です法合わせする。この粉砕物を空気循環炉中で、100°Fで数時間乾燥させ、次いで周囲温度で一晩中真空乾燥させた。圧縮成形したフィルムを例1に記載したように準備し、このフィルムを、その引張特性および熱重量分析による重量損失について第1表に示したように試験した。

例 3

250mlの丸底フラスコ中に、L-ラクテド、79.98g、ラセミD、L-ラクテド20.04gおよびオクタン酸第1スズ溶液0.20mlを、例1と同様に投入した。このフラスコを入り口および出口を通して真空で洗浄し、125°Cの油浴で加熱した。この混合物を撹拌させて無色の液体にし、フラスコを旋回によってゆっくりと混合した。2時間後に油浴温度を147°Cに上昇させ、14時間の追加加熱時間の後に温度を131°Cに低下させた。追加加熱時間は18時間であった。この生成物は透明で無色かつガラス状であった。これは前記の例と同様に測定され、この結果は第1表に記載した。

例1〜3は、生じた組成物により生じるコポリマーの特性に関して反応温度の作用を示した。

例 4

例1〜3のコポリマーのフィルムを数週間水に浸し

た。3週間後に、例1のコポリマーは曇り、一方例3のものは約2週間後透明のままであった；3週間後に例3のフィルムは著しく曇り、例1のフィルムは白色で不透明であった。例1のフィルムと接触させた水は酸性的の味がし、一方例3のものは無味であった。

第1表のデータの調査は、例1のコポリマーが、ポリエチレンに対する環境生分解性の代用品であることを示した。当業者は、このコポリマーの物理的特性が、多様な包装用の用途について有効な優れた組み合わせであることを認める。この引張強さおよび初期破壊モジュラスは、有利に、たとえばプラスチックゴミ袋、一般的なフィルムラップ、プラスチック買い物袋、サンドイッチラップ、6個パックヨークなどのポリエチレン組成物と比較される。応力歪曲線の形は、両方のコポリマーおよびゴミ袋組成物に通常使用される態様の低密度ポリエチレン組成物に対してほとんど同じであった。特性の比較は第2表に示した。

第2表 ポリエチレンとポリ乳酸との比較

特性	LDPE-NA 272(a)	LLDPE(b)	ラクチドコポリマー(c)
引張強さ、1000psi	2.18	2.9	3.9
ASTM、標準C			
伸び率、%	241	500	280
弾性モジュラス、1000psi	54.9	51.0	38.6
100%モジュラス、1000psi	1.77	—	0.74
200%モジュラス	1.82	—	1.20
HDT(d)、264psi, F	95	99	122

(a) 融伏低密度ポリエチレン、この実験で5-10mil、2-in./min.

(b) 融伏低密度ポリエチレン、コンピュータファイルからのデータ

(c) L-ラクチド/ラセミD、L-ラクチド、例1

(d) 加熱速度

このラクチド重合は、制御可能な様式で不完全なモノマーからポリマーへの変換で停止することができる。これは例1および例2に例示されている。このラクチドモノマーはラクチドのポリマーと緊密に結合している。その他に、この配合物はラクチドと予備形成される。その他に、この配合物はラクチドと予備形成される。このポリマーとの混合により誘導することができる。この場合、添加されるラクチドは立体化学的に異なるとは異なるもの、たとえばポリマーを作るために使用されるL-、D-またはD、L-ラクチドであってもよい。

この配合は、旋りロールまたは二軸スクリュウ配合機のような通常の加工装置で、溶融したポリマーをラクチドモノマーと配合することにより行なうことができる。通常、粘性、ガラス状のラクチドポリマーは、ラクチドにより可塑化され、透明性、無色性およびほとんど無臭のままである。このラクチドは、著しく可塑性ではなく、重量測定分析においてラクチドを除去するために一般的に170-200℃で20-60分

のオリゴマー誘導体、オリゴマーの乳酸およびラクチドは、柔軟なフィルムを製造するために使用することができ、それによりオリゴマーまたはその誘導体は、最初に添加され、このラクチドは後で低い温度で溶融物中に混合することができる。オリゴマーの最初の添加により、この溶融粘度は著しく明らかに減少し、温度を低下させることができ、次いで、ラクチドは低い温度で著しい揮発なしに混合することができる。これは例16A例示されている。

例16A

90/10、L/D、L-ラクチドコポリマーを前記したような方法により調製し、ゲル浸透クロマトグラフィーにより分析し、480000の重量平均分子量を有しており、208000の数平均分子量を有しており、バンド状に書き付けた。つまり、溶融させ、350Fに予熱した開放型の2本ロールミルで混合した。このコポリマーは、350Fより下で溶融せず、かつミルに十分にバンド状に書き付かない。この溶融したコポリマー25グラムに、2.34の重合度のオリゴマーの乳酸10グラムを添加した。全てのオリゴマーの乳酸を混合した後、温度を300Fに下げ、この混合は著しく良好であった。300Fのロール温度で、L-ラクチド10グラムをゆっくりと添加し、混合した。この混合物をロールから取り、300Fのブ

スの加熱および溶融洗浄が必要である。ラクチドはフィルム中で光学顕微鏡で見ることができない。このラクチド領域はサブミクロン単位である。このポリ(乳酸)の柔軟性は、使い捨ての包装フィルムのポリオレフィンの環境生分解性の代用物としてのその使用を示している。

例5-16

一通の実験は、L-およびラセミD、L-ラクチドのコポリマーを準備し、ラクチドの量を変化させて溶融配合させることで実施され、この配合物の物理的特性は、ラクチド配合物の種類として評価された。モノマーのラクチド含量はあらかじめ開発された等温熱重量分析により測定された。このラクチド含量は、配合およびフィルムへの成形の前で測定された。

これは開放ロール、2本ロール、粉砕が、著しく高い分子量のラクチドコポリマーのために必要な温度で、乳酸を揮発させる傾向があることを示した。この損失はマスターバッチによりまたは低分子量のラクチドコポリマー（およびその低い付随する混合温度）を用いることにより最小にすることができた。よりよい混合および配合方法は、通常の二軸スクリュウ押出機であり、これは揮発損失を最小にする。この結果は第3表に記載した。

もう一つは、オリゴマーの乳酸の混合物または乳酸

レス加工機で薄いフィルムにプレス加工した。5-10milの厚さのフィルムは無色、透明および著しく柔軟であった。ラクチドなしでは生じるフィルムは脆性である。第1のオリゴマーの乳酸の添加なしでは、ラクチドは、揮発の損失なしでミルに添加することができない。

ポリラクチドおよびラクチド可塑剤の配合物は、完全に柔軟で、ラクチド含量の増大と共に増大する。これは無色で透明である。ラクチドの著しく低い（低い）香りが検出され、ラクチドの味の確証は著しくなかった。第3表の可塑化されたフィルムサンプルは、引き強くなり、容易な折り曲げ性であり、破砕または引き裂きなしでパンクさせることができる。これは、冷却器（5C、40F）中に存在した場合にある程度脆性であるが、柔軟性は残り、破壊せずに折り曲げることができる。このフィルムは手の中で著しく柔軟であり、37Cより下のガラス転移温度を示す。ラクチド含量が20%より低い場合、このフィルムはポリオレフィンフィルムの典型的な感じがした感触を有する。ラクチド含量が多い場合、フィルムは硬があり、可塑化されたポリ(塩化ビニル)(PVC)の温かい感触を有する。実際に、本発明の組成物は、多くの適用において、可塑化されたPVCの代用品でもある。

第3表に示されたように、弾性モジュラス（初期弾性モジュラス）は比較的高く、線状の低密度ポリエチ

特表平6-504799 (30)

A) は過剰な 0.5N の NaOH と一緒に還流されたが、この還流物は標準 H₂SO₄ で処理された。このデータは第 5 表に記録された。オリゴマーポリ(乳酸)は熱い場合に良好に流動するが、いくらかの常温流動を示した。これは 3.4 の重合度を有した。これは例 20 で使用され、これは例 19 のポリマーと熔融混合された。

第 5 表 例 1 の OPLA の特性

脱水率、 % 理論値	測定可換酸 %	測定可換エステル %	乳酸として存在 する合計 %	重合度
58	34.4	82.4	116.8	3.4

例 18

例 17 の方法を繰り返すが、蒸留をより緩慢に行った。この温度で 8 時間加熱した後、200 mm Hg で 63~175°C にゆっくりと上昇させ、このボットのサンプルを、理論的水の 62.2% が除去されるまで処理した。満足は 4.3 の重合度を示した。このオリゴマーのポリ(乳酸)の分子量は、真空ポンプを用いて 179°C で加熱により 2 時間にわたりさらに上昇した。このオリゴマーのポリ(乳酸)は 0.1N の NaOH 中であまり可溶性でなく、無色であり、常温流動する。この材料は、オリゴマーのポリ(乳酸)配合物の第 2 の例であり、例 1 と比較していくらか高い

重合度を有する。これは例 22 および例 25 のポリラクチドと混合された。これは重合度が約 6~10 であると評価された。

例 19

ラクチドのポリマーを例 3 と同様の方法により製造した。90/10、重量%の L-ラセミ D、L-ラクチドコポリマーを、無水オクタン酸スルホン 0.02 pph を用いて熔融重合させた。同様の方法で、L-ラクチドホモポリマー (L-PLA) 100% を製造した。このコポリマーを、ホモポリマーと 350°F で二軸スクリーン押出機で 90/10 のコポリマー/ホモポリマーの重量比で熔融配合した。この配合物のゲル浸透クロマトグラフィーは 182000 の重量平均分子量 (M_w) および 83000 の数平均分子量 (M_n) を示した。熱重量分析による残留ラクチドモノマーは 1.7 重量%であった。この配合物は、例 17 のオリゴマーのポリ(乳酸)と混合させ、例 20 のための材料を提供する。この引張特性は第 6 表に示した。

例 20

例 19 のポリマーを、例 17 のオリゴマーのポリ(乳酸)と、開放 2 本ロールミルで、325°F で 20 分間熔融混合させた。この混合物を圧縮成形してフィ

ルムにし、第 6 表に示したように試験した。ゲル浸透クロマトグラフィー分子量は、穏やかで M_w=192000 および M_n=73000 を有する単分散性 (M_w/M_n=2.6) であった。

第 6 表 ポリラクチドとオリゴマーポリ乳酸との 90/10 の熔融配合物の特性

例番号	組成、重量%	オリゴマー	ラクチド % TGA	粘度率 1000 psi (a)	破断強度 psi (a)	破断伸び率 % (a)	TG C (b)
19	100 (c)	0	1.7	298	7500	3	55
20	81 (c)	8 (d)	1.8	275	6113	2	—
21	100 (e)	0	1.6	308	7478	3	68
22	70 (e)	30 (f)	0.4	254	5052	3	42
23	60 (e)	40 (f)	0.0	202	3311	2	38
24	50 (f)	50 (f)	0.0	106	2334	25	35
25	40 (g)	60 (f)	0.0	36	1180	129	35

(a) ASTM D 882, 5-10 mil, 圧縮成形フィルム; 伸張速度 1.0 in./in./min.
(b) 500°C まで 10°C/min. の速度で加熱したときの重量損失率
(c) 90/10 の L-ラセミ D、L-ラクチド (ラセミ) コポリマー 90% と、ポリ (L-ラクチド) 10% の配合物、例 19
(d) 例 17 のオリゴマー-PLA
(e) 90/100 の L-ラセミ D、L-ラクチド (ラセミ) コポリマー 80% と、ポリ (L-ラクチド) 20% の配合物
(f) 例 18 のオリゴマー-PLA

例 21 ~ 25

例 19 のコポリマーを、例 19 に記載した L-P L A 20 % と熔融配合した。この配合物を例 21 として第 6 表に示し、この分析および引張特性を記載した。例 21 を順々に、例 18 のオリゴマーのポリ（乳酸）の異なる量と熔融配合させ、これを例 6 に記載したように例 22 ~ 25 として試験した。第 7 表には、これらの組成物のゲル浸透クロマトグラフィー分子量が記載される。引張強さおよびモジュラスは、第 3 および第 4 図（下の曲線）においてオリゴマーのポリ（乳酸）の重量% に対して比較される。

第 7 表 90/10 ポリラクチドおよびオリゴマーポリ乳酸の分子量およびガラス転移温度

例番号	組成、重量%		オリゴマー モノマー %	GPC $\times 10^{-4}$ (\bar{M}_n)			\bar{M}_w/\bar{M}_n	$T_g(^{\circ}\text{C})$
	コポリマー	オリゴマー		\bar{M}_n	\bar{M}_w	\bar{M}_w/\bar{M}_n		
21	100(0)	0	1.6	76	176	410	2.3	68
22	70(0)	30(0)	0.4	67(0)	136	288	2.0	42
23	60(0)	40(0)	0.0	61(0)	112	211	1.8	38
24	50(0)	50(0)	0.0	62(0)	114	223	1.8	35
25	40(0)	60(0)	0.0	68(0)	120	207	1.7	36

(a) TGA は 300°C から 500°C までの範囲で測定された。
 (b) GPC は 300°C から 500°C までの範囲で測定された。
 (c) DSC は 300°C から 500°C までの範囲で測定された。
 (d) 90/10 の L-ラクチドと L-ラクチドコポリマー 90% と、L-PLA 10% との配合物
 (e) 例 18
 (f) 配合物：325 F で熔融ロール成形で成形され、メンソではない
 全ての D、L-ラクチドはラセミ体であり、メンソではない

例 26 ~ 30

コポリマーの第 2 のシリーズをオリゴマーのポリ（乳酸）と配合した。92.5/7.5 の L-ラセミ D、L-ラクチドコポリマーを例 19 および 21 と同様の方法により製造した。これは第 8 および第 9 表の例 26 である。これを、例 18 のオリゴマーのポリ（乳酸）と、開放 2 本ロールミルで 325 F で約 20 分間熔融配合させた。この配合物を圧縮成形して 3 ~ 5 mil の厚さのフィルムにし、この引張特性およびゲル浸透クロマトグラフィー分子量を測定した。これらの特性は第 8 表および第 9 表に記載し、第 3 図および第 4 図にプロットした。この配合物の第 2 のシリーズは、分子量は低い、引張特性は明らかに高い値を示した。これは、より低い融点ラクチドモノマーおよび/または高いポリマー組成物中での変化のためである。全てのオリゴマーのポリ（乳酸）ポリラクチド配合物は粘性のない透明なフィルムに容易に成形することができる。

第 8 表 92.5/7.5 のポリラクチドおよびオリゴマーポリ乳酸の押出配合物の特性

例番号	組成、重量%		ラクチド オリゴマー(%) %	引張強 1000 psi(\bar{M}_n)	押出成形 % (a)	押出成形 % (a)	T_g ($^{\circ}\text{C}$)
	コポリマー(0)	オリゴマー(0)					
26	100	0	0.2	338	10527	4	61
27	80	20	0.3	346	9144	4	52
28	70	30	0.2	346	5675	2	48
29	60	40	0.6	249	5617	3	36
30	50	50	1.5	112	1984	119	36

(a) ASTM D 882 1.3 ~ 5 mil、圧縮成形フィルム；押出速度 1.0 in./min.。
 (b) 50% のラセミ体によるガラス転移温度。
 (c) 92.5/7.5 の L-ラセミ D、L-ラクチドコポリマー
 (d) 例 18
 (e) 配合物：325 F で熔融ロール成形で成形され、メンソではない
 全ての D、L-ラクチドはラセミ体であり、メンソではない

第9表 9.25/7.5のL-ラセミD、L-ラクチドコポリマーの分子量

例 号	OPLA%	GPC $\times 10^{-3}(\text{a})$			Mw/Mn
		Mn	Mw	Mz	
26	0	63	124	228	1.95
27	20	60	108	189	1.81
28	30	48	80	125	1.66
29	40	59	96	151	1.65
30	50	56	92	141	1.64

(a) ゲル透過クロマトグラフィー (GPC)
単分散ポリスチレンを参照した分子量

例 3 1 お よ び 3 2

可塑剤を配合したおよび配合していないフィルムサンプルを、4月から5月のデイトナ、フロリダで海水にさらした。この水のpHは7.3~7.5に変動し、33.2~38.4の塩分を有した。この水は試験において15~27°Cに少しずつ運めた。このサンプルを、ストリップに切断し、海水中での期間の前および後で引強試験を行った。この結果を第10表に示した。このサンプルの全ては白色化および物理的分解を示し、これは時間と共に進行する。可塑剤なしのサンプルは海水中で6週間後に白色化および分解を示した。オリゴマーのポリ(乳酸)ポリラクチド配合物はより迅速に分解し、3週間後の分解の明らかな分解が明らかになった。20%のラクチドの均質混合は、急速の白色化および暴露の1週間後の明らかな分解を提供した。

3 3

例 33~51 は、柔軟性および透明性を保つために急冷との関連で均質混合したラクチドの使用を指示した。もう一つは、このポリマーは加熱型に対する安定性の改善のためにアニールすることができる。

ポリシ－ラクチド)は前記した方法により製造した。3回再結晶と完全に乾燥したシ－ラクチド300gを、清潔な、大気乾燥し、アルゴン冷却した500mlの丸底フラスコに入れた。このフラスコをゴム隔壁および注入針の入口および出口をはめ込み、系統的アルゴン洗浄を行った。オクタン酸スズ溶液を、あらかじめの分子篩で乾燥したトルエン110ml中に20gを溶解させ、次いでこの溶液を共沸乾燥させるためにトルエン10mlを留置することにより製造した。この最終温度はトルエン中0.2g/mlのオクタン酸スズであった。0.3mlの量はシ－ラクチド上の隔壁を介して注入された。このフラスコおよびこの含量は150°Cの油浴に置かれ、溶融した場合には、均一な混合物を得るために浴液に回転させた。アルゴン洗浄を続け、熱電対を隔壁を介して熔融物中に取り付けた。熔融物は143°Cであった。油浴の温度は200°Cに上昇させ、加熱および軽度な洗浄を20時間続けた。熔融物の温度は、加熱の最初の2時間で170~174°Cに上昇した。最終的溫度は170°Cであった。20時間の加熱の後に、フラスコを空气中で室温

試験番号	組成	塊状重量 (%)	所性率	1%濃縮モジュラス	同収強さ	硬さ値	伸長	伸び率、%
31	90/10コポリマー-5% L-P.L.A.	0	30.5	29.2	--	7.6	--	4.7
		3(h)	31.6	30.1	--	7.1	--	3.1
		6(c)	31.7	31.7	--	7.3	--	3.0
		9(d)	32.8	33.0	--	6.2	--	3.0
		12(e)	33.5	34.3	--	3.8	--	1.0
20	10%オリグマーを含む +390/10コポリマー	0	27.5	27.6	--	6.1	--	2.0
		3(h)	29.1	28.1	--	6.8	--	2.9
		6(c)	24.6	24.6	--	3.8	--	2.0
		9(d)	21.1	19.3	2.2	1.4	3	2.0
		12(e)	10.3	10.3	--	1.7	--	1.0
32	1%オリグマーを含む 90/10コポリマー	0	30.0	29.8	--	7.0	--	3.0
		3(h)	29.2	29.1	--	6.5	--	2.5
		6(c)	31.8	31.8	--	6.8	--	3.0
		9(d)	22.6	22.3	--	6.1	--	3.0
		12(e)	7.0	12.2	--	0.8	--	1.0
9	20%のラタドを含む	1(c)						
								記録するものには属する
592	5/7.5コポリマー							

伸長速度 1 in./min.

に冷却し、個体のポリマーは透明であった。

ガラスからこれを遊離させるために、フラスコをドライアイスで衝撃させることでポリマーを割がした。残留モノマーは熱量分析により、分子量はゲル浸透クロマトグラフィーにより分析した。示差定差熱量測定は53度のガラス転移温度(T_g)を示し、約170と190°Cのピークを有する吸熱の2つの融点を示した。ゲル浸透クロマトグラフィー分子量は、 $M_n=129000$; $M_w=268000$; $M_z=462000$; $M_w/M_n=2.08$ であった。熱量分析による残留モノマーは2.3%であった(例33、第11段)。この実験は、レーラクナドがその融点前または付近で重合することができ、生成物は透明なまで、より非晶質である。

例 3 4

例 3 3 と同様の方法により、 L -ラクチド 104.0 g を、オクタン酸スズ触媒溶液 0.10 ml を用いて重合させた。しかし、この反応温度は 72 時間 155 ~ 165°C であった。このポリマー（第 11 表の 34 番）は、成形の際にゆっくりと結晶化し、反応温度または室温で白色の不透明の個体である。このサンプルが前記の実験よりも小さいため、このポリマーはより速く冷却されるが、しかし、これは透明性の個体に急冷されない。例 3 3 と比較して、より低い反応温度はポリ（ L -ラクチド）を結晶化することができ、不透明になり、可塑剤の均質な分散は形成されない。

この温度は、重合発熱を考慮して、これらの実験の多くにおいてゆっくりと上昇させる。この反応温度は、実際にモノマーからポリマーへの変換の前に少なくとも 170 ~ 175 度に進みなければならず、他方で、ポリ（ L -ラクチド）は結晶化し、再溶解しづらい。

例 3 6 ~ 42 において、 L -ラクチドの重合は条件を変えて繰り返し、異なるラクチド含量および結晶性を有するポリ（ラクチド）が得られる。この結果は第 11 表に示され、これは、生成物を溶融浴から急冷した場合にのみ柔軟性および粘性が得られることが示し、これは室温で透明であり、約 10% 以上の残留ラクチドを有する。 L -ラクチドホモポリマーが溶融浴中で可塑化され、モノマー-ポリマー溶融温度から急冷さ

せ、その均質性および均質な可塑化特性の証明として透明材料になることが判明した。重合温度がポリマーの融点より下であるために、重合の際にポリ（ L -ラクチド）が結晶化した場合、残留モノマーは可塑剤として長期間作用しない。ポリマーが室温への冷却の際に結晶化する場合、この可塑性も失われる。高めた温度でのアニールは結晶化したものを非晶質サンプルに戻す。

第 11 表 L -ラクチドの重合

例番号	割合 ppm	温度 C	時間 h	ポリマー 外観	残留モノマー %	サンプル サイズ g
33	0.02	156~201(a) 150~174(b)	20	透明 硬質、ガラス状	2.30	300
34	0.02	155~185(a)	72	結晶性、 不透明、硬質、 脆い	--	104
35	0.005	120~200(a) 111~200(b)	24	結晶性、 不透明、硬質、 脆い	--	100
36	0.02	135~145(a) 135~152(b)	22	結晶性(d)、 不透明、硬質、 脆い	1.1	500
37	0.02	117~185(a) 120~175(b,c)	24	結晶性、 不透明、硬質、 脆い	1.74	100
38	0.02	160~170(a)	8	結晶性、 不透明、硬質、 脆い	2.18	2000
39	0.02	145(a) 137~144(b)	15	結晶性、 不透明、硬質、 脆い	3.6	25
40	0.0553	190(a) 160~215(b)	0.3	透明、 軟質、強粘 透明	10.1	25
41	0.0553	188~193(a) 147~200(b)	0.28	透明、 透明、重合体の エッジを伸ばし 柔軟	22.9	25
42	0.02	145(a) 150~133(b)	2.75	結晶性(d)、 不透明、硬質、 脆い	52.5	25

(a) 油浴温度

(b) ポリマー溶融温度

(c) このポリマーは温度が上昇するにつれて 160 ~ 169 で結晶化するが、再溶解しなかった。

(d) 反応温度で透明；冷却後に結晶化

この透明性およびポリマーとモノマーとの間の関連

の均質性は L/D 、 L -ラクチドの割合によっても影響される。約 95/5 の割合で、コポリマーは容易に急冷して透明な個体になる。90/10 の割合の L/D 、 L -ラクチドコポリマーは容易に急冷される。100% の L -ラクチドポリマーを急冷させ、ポリマーの厚い形状から透明な材料を形成させるのは難しい。このいくつかの比較は、第 12 表の例 43 ~ 47 により示される。 L -ラクチドポリマーの薄い布状の形状、たとえばフィルムは、可塑化することができ、急冷して柔軟で透明な材料にすることができる。80/20 コポリマーは急冷して著しく簡単に透明個体になる。後者は示差走査熱量法により検査して既知量の結晶を有するにすぎない。

第 12 表 ラクチドポリマーの透明度

例番号	ラクチド L/D 、 L -比率	温度 C(a)	時間 h	O/T(b)	GPC Mn	残留モノ マー %
43	95/5	145~160	67	SO	385000	2.64
44	100	135~152	22	O	322000	1.1
45	90/10	150~157	45	T	821000	4.95
46	90/10	150~170	48	T	278000	1.37
47	80/20	135~175(c)	23	T	--	--

(a) 油浴温度（重合温度）

(b) ポリマーの空気冷却した後の不透明度/透明度（O/T）；不透明（O）；

わずかに透明（SO）；透明（T）

(c) 1 時間ゆっくりと冷却

全ての D、 L -ラクチドはラセミである。

ラクチドポリマーのすべては容易に熱成形される。

つまり、耐熱加熱器によりやわらかくなるまで加熱し、

次いで複雑な型に吸いこまれた場合、これは全ては型の形状を容易に成形する。しかし、ポリ(レーラクチド)は冷却の際に部分的に曇る。95/5、90/10、および80/20コポリマーは、その熱成形の間に完全に透明で透明である。

例 4 8

例 3 3 からのポリ(レーラクチド)を溶融させ、開放 2 本ロールミルで 5 分間 375°F (190°C) で混合し、次いで、375°F で 2 分間圧縮成形し、次いで、室温に約 30 秒で空気急冷した。7-および 20 mil の厚さの両方のフィルムを製造した。両方は、曇りまたは不透明の痕跡を除き透明であり透明であった。フィルム中の残留モノマーは 0.79% であった。フィルムは著しく剛性であった。

例 4 9

この実験を繰り返すが、粉碎を 5 分間の代わりに 10 分間続けた。このフィルムは熱重量分析により再度分析され、0.38% のラクチドが検出された。このフィルムは透明、透明および剛性であった。

例 5 0

難り混合したポリマーは 1/4 x 1/2 x 1 インチのブラックに圧縮成形した。このブラックは、冷却水

中に曇るまで 15 分を必要とする。オープン中で一方の端部を水平に懸吊し、温度をゆっくりと上昇させた場合、アニールしたポリ(レーラクチド)サンプルは、295°F (146°C) の温度が得られるまでまっすぐのままであった。次いでこのフィルムは曲がった。アニールした 90/10 コポリマーは、185°F (85°C) の温度で曲がった。この結果はポリラクチドの結晶度の量が、その前記の T_g の温度まで高めた温度で形状安定性を増大することができることが示している。

例 5 2 ~ 5 5

次の例は、配合の間のラクチドの添加の有利な効果を示す。この例は、変成剤としてのラクチドのほかにラクチドポリマーが配合の間に分解することを示す。ラクチドの添加と共に、両方の変色および分子量の減少は、配合の間に妨げられるかまたは実際に減少する。

このように、例 5 2 において、0.02 pph の SnCl₄・2H₂O 触媒を用いて前記の方法により記載されたように製造された 90/10、L/D、レーラクチドコポリマーは、粉碎され、5 重量% のラクチドを添加されてペレットの形に二軸スクリュウ配合機押出しされる。この押出機の熔融帯域温度は 390°F に上昇し、このポリマーは変色し、重量平均分子量

をプレス機に戻すことによりプレス機中で冷却するために 5 ~ 10 分間必要である。このブラックは、透明な先端のエッジを除き、白色、不透明および結晶性である。

前記の例 4 8 ~ 5 0 は、透明性を維持するために、ポリレーラクチドのフィルムの急冷を暗示している。よりゆっくりと冷却した場合、これらは結晶化し、透明性を失う。

D、レーラクチドをモノマーとして導入した場合、急冷は透明性を維持するために通常の冷却に代えることができる。結晶の結晶度はアニールによりフィルム中に導入することができ、100% のレーラクチドポリマーは最も速く結晶化する。透明度が不要でない場合、高分子レーラクチドポリマーは、加熱型みに対する耐性を著しく改善するためにアニールすることができる。通常、ポリスチレンオフセットにおけるように透明性が要求される場合、このようなタイプの不透明の結晶度を避けることを配慮しなければならない。

例 5 1

このポリ(レーラクチド)フィルムサンプルは 240°F (115°C) のホットブレイと上でアニールされる。このフィルムは約 1 分で曇り、約 2 分で完全に曇る。比較により、90/10、L/D、レーラクチドコポリマーフィルムは曇るまで 10 分を必要とし、完

(M_w、ゲル浸透クロマトグラフィーによる)は約 40% 減少する。この結果は、極めて高い M_w のコポリマーに対して不十分なラクチドが添加されることを示している。この結果は第 13 表に示されている。この配合物からのペレットはさらに 10 重量% のラクチドの添加して再配合した(例 5 4)。この熔融帯域温度は 375°F であり、この結果はより良好であった。さらに、変色は生じず、分子量はわずかに減少するか、または実験誤差の内であり、柔軟な組成物が得られる。

第 13 表 配合の間の変性剤としてのラクチドの効果

例番号	配合前			ラクチド(b) 重量%
	色	M _w (a)	M _w /M _n (a)	
52	明黄色	513	2.15	0.78
53	明黄色	278	1.80	1.37

例番号	配合後			ラクチド(b) 重量%
	色	M _w (a)	M _w /M _n (a)	
52	暗黄色	323	2.05	5.66(c)
53	黄色	184	1.90	2.26
54	暗黄色	307	2.00	14.4(d)
55	無色(e)	324	1.99	14.6

(a) GPC x 10³
(b) 熱重量分析により、200°C で
(c) 配合の間に 5 重量% のラクチドを添加
(d) さらに、配合の際に 10 重量% のラクチドを添加
(e) 薄いフィルム

第 2 の配合および押出はラクチド変性剤により容易にされ、減少した分子量によらないことを確認するために、もう一方の配合(例 5 3)は有利に 90/10 L/D、レーラクチドの同じ M_w コポリマーで出発することが好ましい。この場合、ラクチドは配合の間に

で添加されない。溶融領域温度は382°Fであり、このコポリマーは変色し、 M_w は約66%減少した。 M_w 278000の配合は、添加したラクチドを有する322000の M_w のものと比較して、さらに、約5%多いトルクが必要である。

ラクチドを2回配合した後に、例54は熱重量分析により分析され、14.4%のラクチド含量を有することが判明した。例54の材料は、例55において、Haake-Brabender押出機の方法によりインフレーションフィルムに変換される。この組成物の薄いフィルムは無色であり、高い透明度および著しい柔軟性および、後記する例60~64に記載されたように延伸性である。ゲル透過クロマトグラフィーによる M_w は324000(配合および押出前の M_w =307000と比較)であった。この可塑化された材料の T_g は42°Cであり、示差走査熱量測定は、約138°Cで溶融する著しく少ない量の結晶性を示した。存在するラクチドの量は熱重量分析により評価され、14.6%であった。

例56および57

配合されたポリラクチド、例52および53を、二軸スクリー配合機において、ラクチドレベルを約20%に高めるために、追加のラクチドと一緒に配合した。この配合温度は347°F(175°C)であった。この配合物はさらに変色せずに円滑に加工された。

用いて吹き込まれた。冷却空気は18psiでのバブルの外側に対して吹き込んだ。最終的な平均フィルム厚が0.158mm(6.2mil)であるために、膨張比は3:1であった。押出ギャップを0.483から0.254mmに減少させる場合、または温度を上昇させる場合、このポリマーは急冷させて容易に結晶質の曇った押出物になり、これは膨張しない。より大きいオリフィスダイは、より厚く、より粘りで、よりゆっくりと冷却し、および通常の方法で膨張させる押出物を製造する。押し出したフィルムは、延伸した場合、いくらかの弾性記憶を示す。このフィルムは引き裂きおよびパンクに対して耐性でもあり、引張により破壊するのは著しく困難である。このインフレーションフィルムは117000psiの平均弾性モジュラス、3735psiの平均引張強さ、および370%の平均破断点伸びを有していた。このモジュラスは、洗淨低密度ポリエチレンよりもわずかに高いが、強度および破断点伸びは比較可能である。エルメンデルフ引き裂き強さ(AS TM 1922)は機械に対して横方向で424gであり機械方向で183gであった。この材料の T_g は36°Cであり、ゲル透過クロマトグラフィーによる M_w は229000であり、熱重量分析による残留ラクチドは19.7%であり、示差走査熱量計曲線は約135°Cに真空中で弱い発熱を示した。

前記の結果は、明らかに変成剤として添加されたラクチドの明らかに有利な効果を示す。組成物を配合するための必要なトルク、変色、および作業温度は、ラクチドを添加した場合に減少する。さらに、可塑化の証明は低められた T_g および組成物の柔軟性において見られる。さらに、分子量の減少が避けられ、安定な組成物が得られる。ラクチドの量は、得ようとする可塑化の所要の量、使用される配合物のタイプ、およびポリラクチドの分子量を含めた多くのファクターに依存して用いられることは当業者に明らかである。

例58および59

例58および59はポリラクチドのインフレーションフィルム押出を示している。この柔軟なフィルムはポリオレフィンに似ている。例56および57の可塑化した配合物は、二軸スクリー押出機中で約20%のラクチドに調整された。これをHaake-Brabender押出機を用いてインフレーションフィルムに変換した。これは、インフレーションフィルムダイおよび巻き取り装置を有する3/4インチ押出機から構成されている。このインフレーションフィルムは、12.7mmの外側の直径のオリフィスおよび0.483mmの押出ギャップを確立するためのピンを用いて造成される。187°Cの押出物温度が保持される。安定したバブルが、この温度で30x/in²のゲージ圧でインフレーション空気を

例60~64

この例はポリ(乳酸)のオリゴマーエステルを用いた可塑化を示す。90/10、L/D、L-ラクチドのコポリマーを、ラクチド、オリゴマー/乳酸のエステルおよびこれらの混合物を添加して溶融配合した。これは引張および熱的特性により特徴付けられる。

例60において、90/10、L/D、L-ラクチドの対照コポリマーを熱重量分析により分析し、ラクチド6.74%であった。例61で、これを30重量%のオリゴマーポリメチルラクテート(Meila)と混合し、これを210°Cで3時間オートクレーブ中で(S)-メチルラクテート2500gの加熱により製造し、次いでMeilaを抽気し、これを81~85°C/1、25torrで分別蒸留した。この混合物を、約350°Fで開放2本ロールミルで溶融配合させた。この配合物を約350°Fでプレス装置中で圧縮成形して透明で柔軟なフィルムにした。Meilaの添加する前および後の引張特性を第14表に記載した。このガラス転移温度(T_g)はMeila可塑剤により減少した。

例62について、90/10、L/D、L-ラクチドコポリマーは、L-ラクチド含量を20重量%に調整するために、二軸スクリー押出機中でL-ラクチドを添加して溶融配合した。この配合物はさらにオリゴマーのポリエチルラクテート(Eila)(例6

3) および Mell (例64) と混合した。これらの配合物の特性も、第14表に記載した。

第14表 乳酸のオリゴマーエステルを用いて可塑化したポリラクチド(a)の特性

例番号	可塑剤	配合率 p.e.l	硬さ p.e.l	硬さ伸び %	T _g (b)	T _g (c)
60	レーラクチド6.74%	370000	6903	2	51	141
61	レーラクチド6.74% およびMell(a)30%	154000	2012	100	30	141
62	レーラクチド20%	101000	2637	278	--	--
63	レーラクチド20% およびElla(f)30%	7316	2561	339	--	--
64	レーラクチド20% およびMell(a)30%	3620	495	83	--	--

(a) 90/10, L-ラセミド, L-ラクチドポリマー
(b) ガラス転移温度
(c) 融点
(d) 重量分析により分析
(e) メタルラクトートオリゴマー
(f) エチルラクトートオリゴマー

例65～81

比較例65～81は特許文献から選択され、これは本発明の材料における結果ともっとも似た条件が与えられる。これらの特許において製造された材料は完全に特性を示されておらず、この実施例のより完全な特性決定を必要とし、本発明の材料がまったく新規であることを示すために意味のあるサンプルを提供した。本発明に関連して、サンプルは、約0.1～60重量%の残留ラクチドまたは乳酸含量を有し、さらに、ラクチドまたは乳酸がポリマー中に均質に分散するようにする。この結果は明らかなカテゴリーに位置する。このように、10800より下の数平均分子量M_nを有する生成物は、本発明において必要な物理的特性を

からも明らかである。分離したモノマーのラクチドは、95～100℃での異なる融点でそれ自体明らかであり、それに対して、十分に可塑化されたサンプルは異なるモノマー融点を示さない。

特に重要な点は、引用された特許はしばしばレーラクチドホモポリマー(第15A表および第15B表において100%レー)を指定していることである。レーラクチドのこのホモポリマーはその高い融点のために容易に結晶化する。低い反応温度ではこのホモポリマーはモノマーの評價可能な品質を保持することができるが、この組成物は重合の間に固まってしまう。高い反応温度では、レーラクチドは急速に重合してしまい、生成物中に実際にモノマーを残して重合を停止させるのが著しく困難である。

第15A表および第15B表に記載された結果を調査して、これらの比較例は、低い残留モノマーを有する生成物が得られるかまたは重合が行われなかったかまたは、指定された重合の後で40%より多くのラクチドが残留するほど不完全に行われることが示された。このように、例65、66(Schneiderの作業と著しく類似)、67、69、73、74および75は、低い残留ラクチドが得られた。例70、71、72、76、77および78は、本発明の例に記載されたように十分に行われなかった。もっとも公知の実験技術は、通常の成功を有する方法を得るために、歴史的観

有していなかった。実際に、このような低いM_n組成物からのフィルムは引張測定のために扱うためには脆すぎる。

ここでの開示から、乳酸、ラクチドまたはラクチドまたは乳酸のオリゴマーまたは乳酸の誘導体が可塑性およびいくらかの柔軟性を提供するために存在しなければならないことは明らかである。ポリラクチドの明らかな可塑化および柔軟性を提供するために、このラクチドは約10重量%よりも多い量で存在しなければならない。一方、乳酸のオリゴマー、ラクチドのオリゴマーおよび乳酸の誘導体は、一般に約40%より高く存在しなければならない。しかし、ここで開示されたように、組成物に添加する場合、可塑剤のいかなる量も特性を変え、特別に調製された組成物を得るために用いることができる。このように、ラクチドは均質に分散され、可塑剤として有効に混合された場合、ラクチドおよびポリラクチドのこの混合物は完全に透明である。このラクチドの不均一領域サイズは、十分に小さく、一般に1ミクロンより小さく、その結果、これは散乱光より長くなく、すなわち、これは均質に分散している。通常、白色不透明サンプルは、試験条件下でそれが結晶化しているために常に硬質である。結晶化はポリマー材料からラクチドを圧搾し、硬質で合成の組成物が生じ、これはモノマーおよびポリマーの粗製混合物である。これは、示差走査熱量分析(DSC)

点(たとえば、モノマー純度)から、このような例に関して、脚注に記載された方法に付加される。例中では柔軟な生成物が得られなかった。ガラス状かまたは硬質の、結晶性の不透明な生成物が得られた。触媒としてスズ化合物を用いた例だけは多くの包装用の適用のために受け入れることができたことを記載する。

これは、特に、Tunc方法が、本発明の材料を提供することが明らかである。これを確かめるために、例79～81に示されたように実験的詳細においてTuncの方法に関して記載された実験が必要である。第5図は本発明のポリラクチドの一つの示差走査熱量法である。これは95～100℃の付近での残留ラクチドモノマーの融点を検出していない。熔融するポリマーのものだけを示した。この材料は、別々に熱量分析により分析され、18.4%のモノマーラクチドを示した。

対比によって、Tunc法の正確な複製に従った調製物が予備形成された。熱量分析はこのような調製物の一つ、例80に対して20.2%の残留モノマーを示した。この材料の示差走査熱量測定法は第6図に示し、著しく異なったモノマー融点を示した。これは、それ自体の不均一な領域中に融点を有する分離したラクチドに相応する。このポリマーは白色、不透明で、著しく硬質で、剛性であり、本発明の調製物の組成物は透明、透明および著しく柔軟である。

同様の結果が例81中のTencの方法を繰り返して得られた。これは、32.2%のラクチドとして分析され、モノマーの融点を明らかにした(第7図)。この材料は、著しく白色で、結晶性で、硬質であった。この結果は第15A表および第15B表に示した。

第15A表 ラクチドの重合の関連する技術
条件

例番号	特性	例	ラクチドモノマー (%)	触媒		重合	
				タイプ	pph	温度	時間
65	2758987	1	L-	PbO	0.30	150	42
66	2758987	3	50/50 L-/D, L-	PbO	3.00	150	89
67	3982543	3	L-	PbO	0.30	150	31
68	DD14548	2	L-	SnO(a)	0.009	193	3
69	4137921	4	90/10 L-/D, L-	Sn(Oct), Ca/ ジオキサン(b)	0.0553	180	0.33
						190	0.33
						210	0.33
70	GB755447	4	D, L-	SnO(c)	0.02	150	24
71	GB755447	2	D, L-	Sn	0.02	140	25.5
				酸媒(d)			
72	GB755447	6	D, L-	Sn	0.02	140	2
				カーボネート		150	3
				ヒドロキンド(e)			
73	CA932382	1	D, L-	テトラフェニ ルスズ	0.02	165	20
74	CA923245	1, 7	L-	Bt, Zn	0.167	105~	48
				Δ8		110	
75	DE946864	2	D, L-(c)	ZnCl	0.25	140	48
76	DE1112293	1	L-	Sn	0.0087	205~	0.5
				ステアレート		210	
77	2951828	1	L-(f)	SnCl	0.30	160	5
				塩素酸(g)			
78	3268487	2	D, L-	トリス(2- クロロエチル)アミン(h)	0.88	80	24
79	EP出願106335 (1984): 4550449 4539981	6	L-	Sn(Oct),	0.00108	165	93
			ポリマー-8				
80	4539981: 4550449 4539981: 4539981: 4550449	ポリマー 33	L-	Sn(Oct),	0.00109	136~	64
						139	
81	4539981: 4550449	ポリマー 37	L-	Sn(Oct),	0.00324	115	64.5

- (a) 配合が8.8%の乳酸の0.75pphを添加により変化するまで反応しない。生成物は白色、不透明。著しく硬質および脆い；フィルムは扱うには脆すぎる。
(b) グリコールを遷移移動剤として含有
(c) 不溶性
(d) 8.8%の乳酸700μlとH₂O100μlと一緒に24時間+付加的1.5時間後に不溶性
(e) トルエン中；生成物は無色で著しく粘性
(f) ミネラルスピリット、ストップガード増粘剤R-66
(g) 酸媒
(h) KOH、517pphを含有するジオキサン中；重合しない

第15B表 ラクチドの重合に関連する技術 結果

例番号	重合モノマー %	GPC × 10 ⁻⁴			Mw/Mn	重合体の状態
		Mn	Mw	Mz		
65	0	284	434	717	1.79	明黄色、結晶性、不透明
66	0	97	187	322	1.94	暗黄色、透明
67	0.85	95	195	326	2.06	部分的不透明、結晶性、部分的不透明
68	17.5(a) 7.1; 7.7	5 7	7 8	9 10	1.47 1.25	白色、結晶性、不透明
69	4.6	116	218	356	1.68	暗黄色、透明
70	47.7	--	--	--	--	白色、結晶性(モノマー)、不透明
71	65.3	--	--	--	--	白色、結晶性(モノマー)、不透明
72	79.6	--	--	--	--	白色、結晶性(モノマー)、不透明
73	1.4	116	214	340	1.84	黄色、透明
74	1.9	80	150	235	1.87	オレンジ、結晶性、不透明
75	5.4(i) 2.5; 1.9(j)	184 307	377 527	657 808	2.3 1.72	暗黄、無色
76	43.3	30	35	41	1.17	暗黄、結晶性、不透明
77	8.6; 9.6	219	343	507	1.57	暗黄、結晶性、不透明
78	100	--	--	--	--	全て結晶性モノマー
79	5.0 フィルム(h)	14 14	26 26	35 35	1.86 1.82	白色、結晶性、不透明 暗部がいくらか透明
80	20.2(i)	1000000より大きい				白色、結晶性、不透明
81	32.2(a)	1000000より大きい				白色、結晶性、不透明

- (i) サンプルは140°C、その後、厚膜の除去のため60°Cの真空オーブン中で5分間で硬化
(j) サンプルは厚膜の除去のため60°Cの真空オーブン中で一晩中で硬化
(h) 透明、著しく粘性および脆い
(i) Tencは17.1%で得られる、著しく高い分子量
(a) Tencは28.0%で得られる、著しく高い分子量

前記のサンプルは、全ての乳酸組成物が柔軟なプラスチック包膜フィルムおよび容器のために有効な柔軟な熱可塑性プラスチックであることが確認される。比較により、可塑化していないホモポリ(レーラクチド)は、やう7000psiの引張強さ、および1%の伸び率および500000psiの初期モジュラスを有する著しく高い結晶性のポリマーである。これは著しく脆く、不透明であり、ひび割れしやすい。これは十分に熱可塑性に準拠せず、透明でもない。ポリ(ラセミD, L-ラクチド)は、約50°Cのガラス転移温度を有し、約6300psiの引張強さ、および約12%の伸び率、および160000psiの初期モジュラスを有する非晶質で、ガラス状のポリマーである。これも著しく脆いが、透明である。著しい比較において、ラクチドモノマーで可塑化したレーラクチド/ラセミD, L-ラクチドのコポリマーは著しく異なる。たとえばこの可塑化されたポリマーは約3900psiの引張強さ、431%の伸び率、および56000psiの初期モジュラスを有する。この可塑化されたポリマーは、透明で、無色であり、この配合物は、可塑剤を除去するために約100°Cに加熱しなければならない。

理論上、重合の結果としてより非晶質の構造が予想されるが、意外に柔軟で、透明で安定性の組成物が得られ、第2に、ポリエチレンのような包装用途のた

めに必要な特性にほぼ正電に一致する。本発明は、プラスチック汚染問題を緩和することができるため、材料において、ゆっくりと環境生分解性である質に述べたような特性が必要である場合に達成される。

当業者にとって、高いポリマーおよび可塑剤の種類に均質な配合物がまれば、これは明らかである。均質な可塑化は初期物理的特性および環境生分解のための時間において、広い許容程度を有する。

ポリマー中の可塑剤の量は、所望の組成特性に依存する。ラクチドを可塑剤として使用する場合、この範囲は10~40重量%が有利であり、ラクチドまたは乳酸のオリゴマーだけを使用する場合、この範囲は10~60重量%にあることができる。意外に、実際に引張強さまたは伸び率に影響を及ぼさずにオリゴマーは30重量%まで添加することができる。第3図および第4図参照。30~60重量%のオリゴマーの添加は著しい可塑化および物理的特性の減少を提供する。これは、オリゴマーの乳酸が高い分子量のポリラクチドよりも価値であるために、この組成物に対して著しい経済性を付け加える。オリゴマーは乳酸またはラクチドから製造することができる。乳酸のオリゴマーは、除去しない限り通常、著しい量の乳酸を含有することを言及することは重要である。これは、特別な特性を有するように製造された組成物において特に重要である。当業者にとって、本発明の図示は、通常の包

用熱可塑性プラスチックと同等の物理的特性を有し、かつ比較的急速に分解する加工された組成物を得るために、このポリマーに対して適当な成長を得るための反応条件およびポリマーと可塑剤との割合を選択することができる。たとえば、多量の可塑剤は、増大された柔軟性および増大された塑性の物理的特性を有するポリマーを生じるが、増大された分解速度も得られる。さらに、ポリマーに対して短い成長は、長い成長を有するものと同じ特性を得るために少ない可塑剤を必要とする。

このモノマーの有利な重合は129°Cよりも低い温度である。さらに、可塑化したポリマーの最終製品への加工は、ポリマー中に可塑剤を保持させるために十分に低い温度が有利である。この温度は129°Cより上にすることができる。重合の後に、付加的なモノマーおよび/またはオリゴマーを添加する場合、加工の間にモノマーの保持は当然重要でない。

本発明の延伸していない組成物は300~20000 psiの引張強さ、50~1000%の破断点伸びおよび20000~250000 psiの撓曲モジュラスを有する。ポリオレフィンの代用物として有利な組成物は、少なくとも3000 psiの引張強さ、少なくとも250%の破断点伸び、および少なくとも50000 psiの撓曲モジュラスを有する。

ポリエチレンの代用物のための組成物は、延伸して

いない組成物が約1200~約40000 psiの引張強さ、約100~約800%の破断点伸び、および約20000~約75000 psiの撓曲モジュラスを有するように調整され、一方、ポリプロピレンの代用物としての組成物は、約4500~約10000 psiの引張強さ、約100~約600%の破断点伸び、約165000~225000の撓曲モジュラス、および約150~約190°Fの融点を有するように調整される。

本発明のホモポリマーおよびコポリマーは水に不溶性であるが、水との不断の接触により緩慢な分解性である。しかし、分解は、本発明により置き換えられるポリオレフィン組成物と比較した場合、急速である。このように、このポリマーから製造された使い捨ての対象物は、環境親和性であり、つまりゆっくりと分解して無害な物質になる。本発明のこのポリマーから製造された対象物が焼却された場合、これは清浄の青色の灰とともに燃焼する。

本明細書での組成物は、ポリオレフィン組成物、特にポリエチレンおよびポリプロピレン両方にポリ塩化ビニルおよびポリエチレンテトラフタレート（以下略）の代用のために有効である。前記したものに対して付加的に、この方法はスチレン、酢酸ビニル、アルキルメタクリレート、アルキルアクリレートのポリマーの代用のために有効である。記載されたグループにおけるモノ

一の混合物から製造されたコポリマーおよび記載されたグループのポリマーとコポリマーとの物理的混合物は、同様に置き換えることができると理解される。当業者により、少量のラクチドおよび乳酸が、グリコリド、グリコール酸およびカプロラク톤のような予期される同等のものにより置き換えられることが認められる。

B. 第2の一般的方法

本明細書で開示された環境分解性組成物は、完全に分解することができ、環境に相容性で相容性の材料になる。この分解の中間生成物：乳酸は広く分布した天然で生じる物質であり、つまり、広い範囲の生物により容易に代謝される。この天然の最終分解生成物は二酸化炭素と水である。少量の他の材料、充填剤または増量剤を含有するようなこの組成物の意図された同等のものは、材料の適当な選択により完全に環境分解性であることができる。本明細書中のこの組成物は環境に相容性の材料を供給する、それというのもその物理的変化および分解は、それに置き換えられる通常の非分解性プラスチックよりも急速におよび完全であるためである。さらに、組成物の全てまたは大部分がポリ(乳酸)および/または乳酸が誘導されるラクチドまたはオリゴマーであるため、残留物は残らないかまたは少量のより緩慢に分解する残留物だけが残存する。この残留物は、塊状生成物より大きな表面積および予想より速い分解速度を有する。両方の乳酸およびラクチドが同じ繰り返し単位を達成することができるため、本明細書において使用されるような一般の用途のポリ(乳酸)は、どのように(ラクチド、乳酸またはオリゴマーから)このポリマーを製造したかに関する限定なしに、および重合段階または可塑化レベルへの言及なしに式Iの繰り返し単位を有するポリマーを指して

(可塑剤のために有効な全てのL-, D-, D-, L-配置およびこれらの混合物、両方のランダムまたはブロック配置を含める)。オリゴマーの乳酸の誘導体(可塑剤のために有効な全てのL-, D-, D-, L-配置およびこれらの混合物、両方のランダムまたはブロック配置を含める)は、式IIIにより定義され、その際、RはH、アルキル、アリール、アルキルアリールまたはアセチルを表わし、Rは飽和しており、R'はH、アルキル、アリール、アルキルアリール、またはアセチルを表わし、R'は飽和しており、RおよびR'は両方ともHではなく、qは整数：2 ≤ q ≤ 75を表わし、有利な範囲は：2 ≤ m ≤ 10である。ポリマー組成物に添加されるこの可塑剤は次の機能を有する：

- (a) これはポリマーだけの組成物においては見られなかった柔軟性および軟質性をポリマー組成物へ誘導する可塑剤として作用する。
- (b) ポリ(乳酸)へのこの可塑剤の添加は、ポリマーの熔融粘度を減少させ、組成物から熔融させるために必要な温度、圧力および剪断速度を低下させる。
- (c) この可塑剤は、ポリ(乳酸)の押出成形の際の発熱および必然的な変色および分子量の減少を防げる。
- (d) この可塑剤は、ポリマー 体では見られなかった衝撃強さを組成物に付与する。

いる。

本発明の有利な組成物は、式Iを有する重合した乳酸単位から構成され、その際、nは約450〜約10000の間の値を有する整数であり、α炭素は、乳酸、ラクチドモノマー、ラクチドのオリゴマー、乳酸のオリゴマー、オリゴマーのラクチドの誘導体およびこれらの多様な混合物により可塑化した場合、純粋な融媒体の一方が優位であるDおよび/またはRおよびS)のランダム混合物である。この可塑剤は、重合が完了する前に反応を停止させることにより製造することができる。場合により、ラクチドモノマー(D-ラクチド、L-ラクチド、D、L-ラクチドまたはこれらの混合物)、乳酸、オリゴマーのラクチドまたは乳酸のオリゴマーまたは全てのL-, D-およびD-, L-配置を含めたこの誘導体、およびこれらの混合物から構成される付加的な可塑剤を、成形されたポリマーに添加することができる。可塑剤がより均質にポリマー中に混合されていれば、その特性はよりよくなる。実際に、等しく均一な分散および混合は、さらに後記するように本発明の利点を得るために必要である。所望の場合に、付加的モノマーまたはオリゴマーの可塑剤は、重合の後に組成物中に残留するモノマーまたはオリゴマーに対して添加することができる。乳酸のオリゴマーおよびラクチドのオリゴマーは式II(その際、mは整数：2 ≤ m ≤ 75を表わす)により定義される

さらに、この可塑剤は、ポリラクチドと他の分解性および非分解性ポリマーとの熔融配合のための相容剤として作用させることができる。これは、2つの異なるポリマーの熔融混合をより均質に結び付け、かつ混合し、可塑剤の存在で十分に分散した配合物にすることができる。この可塑剤は熔融配合においても効果を改善することができる。

前記の下付文字のn、m、pおよびqは、ポリマーまたはオリゴマーのマー(繰り返し単位)の平均数を表わす。本明細書で使用した数平均分子量M_nは、個々のマーの分子量にn、m、pまたはqを掛けることによりマーについて記載し、ポリ(乳酸)に対してこの数は72である。ポリマー中に存在するマーの数は、重合度と呼ばれる。この問題をさらに議論している次の文献を参照：Polymer Chemistry an Introduction, 2nd Edition, R. Seymour et al., Marcel Dekker, Inc., 1988 および Introduction to Polymer Chemistry, R. Seymour, McGraw-Hill, New York, 1971。

nが低い場合、ポリ(乳酸)は容易に加工することができるが、nがより高い場合よりもかなり強い。nがかなり高い場合、たとえば7000以上の場合、ポリ(乳酸)はかなり強いが、射出成形するのが難しい。有利に、熔融加工の最良のバランスおよび最終用途の物理的特性のためにnは約500〜3000である。モノマーの種類およびタイプは、さらに後記するように

乳酸またはその環状二量体、ラクチドからL-ラクトドを得るために選択される。両方の乳酸およびラクチドは、前記のような繰り返し単位(乳酸)単位を連続するが、ラクチドは、良好な物理的特性のために必要な高い分子量をより簡単に得ることができるために有利である。ラクチドは不斉の2個のα炭素を有しているため、3つのタイプのラクチドが存在する：D、D-（またはD-）；L、L-（またはL-）；およびメソD、L-ラクチド。

D-ラクチドはD-ラクチドまたはD-乳酸の環状二量体である。同様に、L-ラクチドはL-乳酸の環状二量体である。メソD、L-ラクチドはD-およびL-乳酸の環状二量体である。ラセミD、L-ラクチドはD-およびL-ラクチドの50/50の混合物から構成される。本明細書中で単独で使用する場合、D、L-ラクチドという用語はメソD、L-ラクチドまたはラセミD、L-ラクチドを包含することを意味する。本明細書中で使用されるような均質に分散したという用語は、材料が均一でポリマーと均質に混合されていることを意味する。

純粋なポリ（L-乳酸）およびポリ（D-乳酸）は、実質的な加工特性を有し、容易にひび割れ、不透明になる。純粋なポリ（D、L-乳酸）は容易に加工されるが、D-またはL-配位の優位を有するラクチドコポリマーと同様に硬質または延伸可能でない。85/1

5~95/5の間のモノマー比（L-乳酸体対D-乳酸体の比は約92.5/7.5~約97.5/2.5である）、最も有利に約90/10、L-ラクチド/D、L-ラクチドは本発明の有利な実施態様である。95/5より高い比で、コポリマーは、ひび割れおよび室温で容易に不透明になることの他に、熱成形するために困難である。さらに、95/5より高い比で、材料はビモルフィック（bimorphic）になり、加工条件に影響する異なる結晶形態のため押し出し加工が困難である。さらに、95/5より高い比で、材料は色形成のほかに適当な粘度を得るために、その分解点付近で加工しなければならない。85/15より低い比率で、ラクチドコポリマーは、優位なL-またはD-コポリマーと比較して、低いモジュラスを示す。さらに、85/15より低い比率は、適当な時間で必要な結晶性を得るのが困難である。このような限定内でコポリマーは溶融物から、プラスチック工業の典型的な製造/加工装置中で急冷され、硬質で黒色で特に硬質のフィルムまたは成形体に連する。前記のように形成されたこの特性は、結晶性ポリスチレンの特性に密接に適合する。しかし、L-/D-乳酸体の広い範囲の割合は特別な適用のために有効である。

本発明の他の利点は、全ての乳酸コポリマーが高価でない供給原料を利用することができることである。微生物に依存して、デンプンおよびコーンを介してコ

ーンシロップを発酵させて、L-またはラセミD、L-乳酸にすることができる。ラセミD、L-乳酸は、エチレンを介して酸に得ることができ、このエチレンを酸化しアセトアルデヒドにし、これを加水分解し、ラセミD、L-乳酸にすることができる。ラクチドは乳酸の蒸留により簡単に得ることができる。不斉炭素の立体化学的変化なしに、通常の蒸留/縮合方法により乳酸のラクチドへの変換が行われる。

本明細書中でL-ラクチドとD、L-ラクチドの反応が記載される一方で、これはL-ラクチドの記載された反応は、D-ラクチドを用いることもできると理解される。このように、本明細書に記載された方法に従ったD-ラクチドとD、L-ラクチドとの反応は、同等の生成物を提供し、異なる方向に光を回折させることができるだけである。

本発明のコポリマーは、モノマーの混合物を加熱して均質な溶融物を形成させ、触媒を加し、ラクチドに開環重合を起こさせることにより有利に形成される。この重合は、有利に、不活性の無水の雰囲気中で、たとえば窒素またはアルゴン中または真空中で行われる。適当な触媒は、二価の金属化合物および有機金属化合物、たとえばオクタン酸スズ、酢酸亜鉛、酢酸カドミウム、酢酸アルミニウムまたは酢酸アルミニウム、塩化スズ、安息香酸スズ、および酸化アンチモンである。オクタン酸スズは、モノマー中でのその高い可溶性、

無水形への調製容易さ、および低い毒性のために有利な触媒である。必要な触媒の量は、モノマーに対して約0.02~2重量%の範囲で変動することができ、有利に約0.2%である。コポリマーのこの分子重および溶融粘度は触媒の量および/または連鎖移動剤、たとえばグリコール酸の量により制御することができる。この重合の反応温度は約100~200°Cである。最少の色形成は140°Cより下で生じ、重合速度は約135°Cで最良である。ラセミD、L-ラクチドは127°Cで溶融するため、これは約127°Cより上の温度での重合でモノマーをポリマーに変換するのが最良である。

結晶性ポリスチレンオフセットのような実際に硬質で透明な組成物が必要な場合、本発明のコポリマーは、不活性雰囲気中でその融点より上で重合させる。これは一般的に125~150°Cにある。溶融したラクチドコポリマーは、重合器から押し出され、ストランドおよびロッドにされ、急冷され、ペレット化され、ひき続く成形および押出作業に使用するのの後に貯蔵することができる。

同様に、熱成形した包装用フィルムおよび造形品の透明性は、コポリマーの融点より上での成形および押出によりおよび加工製品の急冷により達成される。その後、このコポリマーは、そのガラス転移温度より上でかつその融点より下で長時間加熱しない限り、透明

に保持される。熱成形シート、スラブ、フィルムおよび成形品の冷却は、コポリマー中に球晶結晶度を含むことができ、これは加工製品の熱安定性を改善するが、透明性をいくらか損なう。填剤、たとえば安息香酸ナトリウム、乳酸カルシウム等は急速に十分な結晶化度を誘導することもできる。その T_g と T_m との間でコポリマーの延伸のひかえめな量はポリマー分子の延伸を誘導し、透明性の損失を除き、物理的特性を十分に改善することができる。

異なるタイプのラクチドポリマーまたはコポリマーを配合することで物理的特性を十分に換えることができる。たとえば、高い融点の ϵ -ラクチドポリマーを低い融点のラクチドコポリマーと溶融配合することで、透明な材料を提供することができ、これは十分な透明性を保ち、十分な量およびタイプの結晶度を有する。当業者には、成形されたフィルム中での透明性、著しい脆性、加熱歪み速度の上昇、熱加工性、および環境生分解性が特性の珍しい組み合わせであることが認識される。このように、このポリマーは、配合され、同様に成核され、延伸され、分子量により制御されて、加工性における相当量のラクチドおよび最終配合熱可塑性プラスチックにおける最終特性を提供することができる。

本発明のコポリマーは、水分の存在で加水分解されて乳酸に戻る。大気および湿度の存在で、加水分解は

約12~18ヶ月で明らかに起こる。このコポリマーは次に粘着性になり、いくらか不透明になり、著しく脆くなる。水中に浸漬する場合、このコポリマーは、その組成、分子量、周囲温度、その表面積対容積の割合および特に置かれたコポリマーの水相環境に依存して、1~4ヶ月で明らかな加水分解効果を示す。微生物はさらに、乳酸を二酸化炭素と水とに還元することができる。大体の尺度として、このコポリマーは数ヶ月の保存寿命を有するが、完全に湿れた場合、約1年の内で消滅する。

次の実施例は、本発明を詳説する。例1B~7Bにおいて、一連の組成物が製造され評価される。先行技術との比較において、 ϵ -ラクチド/D、 ϵ -ラクチドコポリマーの加工手順および物理的特性における明確な差があることが確認された。

例1B

乾燥した500mlの丸底フラスコ中に、 ϵ -ラクチド(Purac, Inc., 三つ星等級)160g、およびラセミD、 ϵ -ラクチド(Purac, Inc., 三つ星等級)40gを充填した。この混合物を約1時間123~129°Cで、栓をして、栓の入口および出口を介して連続する真空洗浄で加熱した。このモノマーは透明の熔融物を形成し、これをゆっくりと熔融物の回転により混合した。熱媒溶液を調製し、共沸蒸留により乾燥し、

つまり、オクタン酸スズ(Polysciences, Inc.)をトルエン60ml中に溶かし、痕跡量の水を有する10mlのトルエンを、乾燥管を介して排出されるDean-Starkトラップへ蒸留させた。0.20mlの量のオクタン酸スズの溶液をピペットで熔融物中に入れ、ゆっくりと混合した。真空洗浄を続け、熔融物は次の3時間にわたり粘度が増大した。加熱を123~127°Cで20~24時間続けた。この混合物を室温に冷却させ、フラスコを液体窒素で保護シールドを介して更に冷却した。このガラスを破壊し、タッピングによりポリマーから除去した。このコポリマーは透明で無色であり、例1B段に示した一連の試験において評価された。フィルムは、次の引張試験のために、加熱された油圧プレス中で、170°Cで圧縮成形した。1/8インチの厚さのスラブはノッチ付アイソット、ASTM, D256による衝撃試験および加熱歪み速度、ASTM, D648のために成形された。ガラス転移温度(T_g)および融点(T_m 、吸熱の中心)は、示差熱分析(DSC)により評価した。

例2B~7B

例1Bの方法を繰り返すが、 ϵ -およびラセミD、 ϵ -ラクチドの割合を、試験結果と共に例1B段に示すように変えた。純粋な ϵ -ラクチドポリマー、例7Bは、型中の冷却の際に頻りに著しくひび割れるた

めに、いずれにせよ170~200°Cで十分に成形されなかった。頻りに冷却の際に不透明になる。例15~18段は、次に記載するように例5Bの材料からのDSCプロットを示す。

第18表 L-ラクチド/ラセミD、L-ラクチドコポリマー									
組成、重量比 L-ラクチド/ D、L-ラクチド (ラセミ)	80/20	86/14	87.5/12.5	90/10	95/5	100/0			
例番号	1B	2B	3B	4B	5B	7B			
色/透明度	無色、透明	5	15	11	5	10			
フィルム厚さ、mm	10	5	8.3	8.6	8.2	9.2			
引張強度、1000psi	7.9	6.9	8.3	8.6	8.2	9.2			
ASTM D638(a)	7.9	6.9	8.3	8.6	8.2	9.2			
伸び率、%	3.5	5.8	6.0	7.1	7.2	5.1			
弾性モジュラス、1000psi	289	221	694	210	268	748			
アイソクトン値、(b)	—	—	0.44	0.34	—	0.41			
アイソクトン値、(c)	—	—	—	—	—	—			
M _n 、1000's	—	—	—	—	—	—			
M _w 、1000's	—	—	—	—	—	—			
T _g 、C(c)	53	53	48	44	—	46			
T _g 、C(c)	—	—	125	133	—	152			

(a) 冷却中に透明なフィルムに形成する。透明なフィルムに形成する。透明なフィルムに形成する。
(b) ノッチ付アイソット、1000psiの引張強度で測定された。
(c) 弾性モジュラス、1000psiの引張強度で測定された。

で147~131°Cで2時間加熱した。この結果は第2B表に示した。

第2B表 L-ラクチドおよびD、L-ラクチドコポリマーの引張特性および弾性特性				
組成、重量比 L-ラクチド/ D、L-ラクチド (ラセミ)	70/30	80/40	20/80	0/100
例番号	9B	10B	11B	12B
色/透明度	無色/透明	—	—	—
フィルム厚さ、mm	5~8	4~6	4~5	5~7
引張強度、1000psi	6.9	6.7	5.8	5.6
ASTM D638(a)	6.9	6.7	5.8	5.6
伸び率、%	3.2	3.0	2.7	2.8
弾性モジュラス、1000psi	287	293	275	278

(a) フィルムは0.2"/minのジョー分度、5"/minのチャート速度で引っ張られた。

前記の例の結果は、一定の組成物のみが、結晶性ポリスチレンオフセットのために必要な特性を有することが示された。結晶性ポリスチレンに類似する材料のための主な必要要件は、透明性および無色性、7000psiよりも高い引張強度、400000psiよりも高い弾性モジュラス（剛性の意味）、良好な弾性の熱可塑性である。第3B表は結晶性ポリスチレン（OPS）およびL-ラクチド87.5重量%およびラセミD、L-ラクチド12.5重量%のランダムコポリマーと並べて比較して記載した。

例8B

例4Bおよび例5Bと同様に、90/10の重量比のL-ラクチド/ラセミD、L-ラクチドのコポリマーを調製した。乾燥した、窒素洗浄した2リットルのフラスコにL-ラクチド1045.8gおよびラセミD、L-ラクチド116.4gを投入した。1.0mlの量の無水オクタン酸スズ溶液（トルエン1mlあたり0.2ml）を添加した。このフラスコを一晩中窒素で洗浄し、次いで141°Cの油浴中で、モノマーが熔融するまで加熱し、十分に混合し、加熱を125°Cまでゆっくりと低下させ、72時間続けた。このポリマーは冷却の際にゆっくりと白色になった。ガラスから除去した後、曇った無色のガラス状のコポリマーを評価した。ゲル浸透クロマトグラフィーは、522000の重量平均分子量M_w、および149000の数平均分子量M_nを示した。

このラクチドポリマーのDSCは、145°Cでの強いT_gを示した。第13図参照。この結果は、ポリマーがその熱履歴に依存して結晶質または非晶質になることを示した。

例9B~12B

一連の組成物を、例1Bの方法を用いて押し出すが、他のL-およびラセミD、L-ラクチド比を用い、125°Cで2時間、125~147°Cで14時間、次の

第3B表 物理的性質の比較

特性	ポリ（乳酸）、例3B	結晶性ポリスチレン
衝撃強度、ノッチ付アイソット ft-lb/in.	0.4	0.4
低張引強度、psi	8300	7400
伸び率、%	6.0	4.0
弾性率、psi	694000	450000
荷重変形温度、246psi、F	(a)	200
比重	1.25	1.05
ロックウェル硬度	(b)	M75
ビカー軟化点、F	(c)	225
メルトフロー温度、D1238 (G)	40~46(d)	1.7g/10min(e) 1.6g/10min(f)

(a) 熱履歴に依存
(b) ショアD-97
(c) DSC、T_g=10°C/分で125°C(257°F)
(d) 低い温度でフロー速度の減少
(e) 製造元により記載
(f) 真鍮による

例13B

例2Bのコポリマーを成形し、フィルム中に色が現れる場合、および分子量が高いままの場合、測定のために数回再成形した。この測定は、このコポリマーをリサイクルした場合に、加工プラスチックのための重要な考察である。第4B表の結果は、このコポリマーが繰り返し加熱し、成形した後でも、このコポリマーは高めた速度で繰り返し空気にさらされる事実にもかかわらず、完全に透明で無色であることを示した。

第4B表 ラクテッドコポリマーの成形の結果

例番号	履歴	状態	Mn 1000's	Mw 1000's	Mw/Mn
例2(a)	成形せず、 重合から直接	完全に透明および 無色	928	218	—
例13B(a)	成形した後 例2B(b)	完全に透明および 無色	301	135	2.22
例13B(a)	6時間の成形の 後、例2B(b)	完全に透明および 無色	137	56.7	2.42

(a) 85/15、レーラクテッド/ラセミD、レーラクテッドコポリマー
(b) 167°C (333°F) で7分間、5mlのフィルムに圧縮成形

例14B~18B

例2B、3Bおよび6Bのコポリマーを、約20~30milのフィルムに圧縮成形し、加熱したインストロン試験器に置き、フィルムを83°Cで0.5インチ/分の速度でその長さで5回延伸した。フィルムをインストロンから除去する間に急速に冷却させ、約5milの厚さが測定された。これは透明で、無色であった。引張特性は測定され、第5B表に示した。8~10回その長さで延伸した場合、このフィルムは、曇り現象および透明性のわずかな損失により結晶形成が明らかになった。

この結果は、著しく薄いフィルムは、結晶性ポリステレンオフセットのための剛性および透明性を損なうことができる。このように、ポリステレンオフセットと比較してこのラクテッドコポリマーはより高密度であるにもかかわらず、この材料は合成の結晶性ポリステ

フィルム)を、DSCにより試験し、130°Cの付近で2%より少ない結晶度が検出され、第8図参照。例5Bのコポリマーの1/8インチの厚さのサンプルは185°Fで16時間アニールした。このサンプルは曇り、このサンプルのDSC、第10図参照、は結晶度における著しい増加を示した。このサンプルは264psiでの90~95°Cの加熱溶融温度(HDT)を示した。アニールしない同様のサンプルは、そのTgに相応する50~55°Cの加熱溶融温度を示した。

例21B

乳酸カルシウム5重量%を、例5Bのラクテッドコポリマーと、170°Cで5時間、加熱したシリロール中で配合した。この配合物をロールからシートとして剥がし、試験した。これは剛性で、強靱で曇っていた。82xの光学顕微鏡は、数ミクロンから30ミクロンまでの範囲内で不均一な領域を示した。DSCは145°Cの付近で結晶度における著しい増大を示し、第11図参照。これは急冷および再加熱の際に保持される。前記の例8B、20Bおよび21Bの比較の結果は、該剤がラクテッドコポリマーにおいて誘導される結晶度においてより顕著かつ有効であることを示した。該剤、たとえばカルボン酸の塩が使用され、乳酸の塩が有利である。

レンに代って使用することができる。

第5B表 配向(a)後のレーラクテッド/ラセミD、レーラクテッドコポリマーの特性

履歴、重量比 レーラクテッド/ D、レーラクテッド (ラセミ)	85/15	85/15	85/15	87.5/12.5	95/5
例番号	14B	15B	16B	17B	18B
フィルム厚さ, mil	5.5	5.0	6.5	5.0	4.0
引張強さ, 1000psi	14.0	14.7	15.0	13.0	16.0
伸び率, %	31.5	15.4	30.0	23.8	37.4
弾性モジュラス, 1000psi	—	564	419	432	513

(a) インストロン試験機で0.5in./min.の引張速度で83°Cで、5X 配向

例19B

第1B表のラクテッドのコポリマーのフィルムを数か月の間水中に浸漬した。このコポリマーは約2ヶ月透明のままであった；3ヶ月後わずかな曇りが現れた。曇った空気中でかつ度々手で触れて硬く置いた状態で、インストロンデータは数か月後に強度および伸び率において緩慢な現象を示したが、このフィルムは約1年間実際に変化せずに保持された。埋立地において、埋め立てられたフィルムは、水分、pH、温度、組成、表面積対容量の割合、および埋立地の生物学的活性度に依存して、6ヶ月から2年の間に消滅する。このフィルムの全ては、清潔な青い灰で燃焼した。

例20B

例5Bのラクテッドコポリマー(急冷し、圧縮成形し

例22B

機械的攪拌機および窒素入口および出口を備えた500mlの3口の丸底フラスコ中に、レーラクテッド180.7gおよびラセミD、レーラクテッド40.2gを(両方ともBoehringerおよびIngelheim、グレードS)を添加した。フラスコの内容物を窒素洗浄下で110°Cで加熱し、ラクテッドを溶解させ、ポリステレン20.1g(Aroclor 13、メルトインデックス3.5g/分)を添加した。このポリステレンは著しく膨潤し、一晚中攪拌して部分的に溶解させ、一万度を185°Cに高めた。この温度を141°Cに低下させ、無水オクタン酸スズ溶液(0.2ml/mlトルエン)0.2mlを添加した。攪拌を止め、ラクテッドを141°Cで3日間重合させた。高い膨潤ポリステレンが攪拌機を止めた後に上に浮いた。低いポリラクテッド相は冷却され、DSCにより試験された。このサンプルは、約35°Cの低いTgを有し、他方で明らかな温度の転移が欠けている。圧縮成形フィルムは透明で、無色で、著しく柔軟である。この結果は、ポリステレンが、結晶度形成を完全に妨げることを示した。

例 2 3

例 8 B のラクチドコポリマーを、例 7 B において製造された L-ラクチドのホモポリマー 20 重量% とシリロール配合した。このホモポリマーのサンプルを DSC により分析した、第 14 図参照。この配合したサンプルを DSC により試験し、59~63°C の T_g および 150~166°C の著しい T_m を有することが検出された、第 15 図参照。フィルムはプレス成形の後その冷却速度に依存して透明からわずかに曇っていた。急冷したサンプルは、約 80~90°C に加熱する際に容易に結晶化する。この結果として、この配合物の加熱変性温度は明らかに高い。この配合物は 80~90°C で曇るが、非配合の 90/10 コポリマーと同様に熱で変性なかった。第 6 B 表に示したような引張データは、延伸していない、圧縮成形したフィルムに關してえられ、ポリスチレンについて同様に得られたデータと比較した。

第 6 B 表 例 2 3 B のポリラクチドの配合物と結晶性ポリスチレンとの比較

	例 2 3 B (a)	結晶性ポリスチレン (a,b)
フィルム厚さ, mil	8	14
引張強さ, ASTM D 882 1000' s p s i	7.7	6.0
伸張までの伸び率, %	6.5	3.2
弾性モジュラス, 1000' s p s i	323	267

(a) 薄いフィルム、非延伸、圧縮成形試料
(b) メルトインデックス 1.7

第 7 B 表 遷移移動剤を用いた分子量調整

例番号	CTA の PPH (a)	Mn (b)	Mw (b)	Mw/Mn
24 B	0.22	13500	107300	8.0
25 B	0.45	12800	66700	5.2
26 B	0.90	7300	29800	4.1
27 B	1.80	4700	13000	2.9

(a) 配合中のラクチド 100 部あたり、グリコール遷移移動剤 (CTA) の部
(b) テトラヒドロフラン溶液中のゲル透過クロマトグラフィー、23°C、10⁴、10⁵、10⁶ angstrom カラムを用いる。数平均 Mn、および重量平均 Mw は単分散ポリスチレン標準と比較して計算した

例 2 8 B

例 2 B のラクチドコポリマーの 4.0 mil の圧縮成形フィルムは、ASTM 法により、遮断フィルムとして評価した。このラクチドコポリマーは、二酸化炭素および酸素に対して、ポリスチレンよりも良好に遮断する。他のポリマーの遮断フィルムと比較した場合、このラクチドコポリマーは、多様な包装用途に適した遮断フィルムである。

第 8 B 表 例 2 8 B のガスに対する透過性 (a)

ビニリジエン (b)	ラクチドコポリマー 例 2 B	結晶性 (b) ポリスチレン	ポリ (エチレン テレフタレート)	クロリド-塩化ビ ニルコポリマー
cc/100 in. ² / 24-hr./厚さ C.O. ₂	32.1	900	15~25	3.8~4.4
O ₂	19.9	350	6~8	0.8~0.8

(a) ASTM D 1434-75、例 2 B は 4.0 mil、圧縮成形フィルム
(b) Modern Plastics Encyclopedia からの値

この例は、ポリスチレンと同様の有利な特性を実現するようにコポリマーの特性を改良するために、溶融配合が優れた方法であることを示した。ポリマーに配合される L-ラクチド (または D-ラクチド) に關してホモポリマーの量がより高ければそれだけ加熱変性温度は高くなるが、曇りも増大する。このようなホモポリマーの添加は、ポリスチレンに似た特性を増大させ、他方で透明性を保持する他の方法と組み合わせることができる。

更なる例として、ポリマーから製造された延伸されたフィルムは引張特性を増大させる。8~10 回の延伸で物理的特性はいっそう増大するが、材料は曇る。延伸度は、このように、制御する必要があり、最適なポリスチレンのような特性を達成するために方法を変えて、他の特性と組み合わせる必要がある。

例 2 4 B ~ 2 7 B

例 2 4 B ~ 2 7 B は遷移移動剤の制御された量を用いたラクチドの重合であり、分子量がグリコール酸の様な移動剤を用いて制御することができることを示した。この結果は第 7 B 表に示した。ほぼ直線関係が、移動剤の量と、数平均分子量の逆数との間に存在する。有利な遷移移動剤は乳酸またはグリコール酸である。

例 2 9 B

例 1 B ~ 6 B のラクチドコポリマーの 1/8 インチの厚さのシートを、石油エーテルと塩化メチレンとの混合物中に一晩中浸漬した。石油エーテル/塩化メチレンの 70/30 ~ 60/40 の割合で、沸騰水に置いた場合、このコポリマーは発泡した。不規則であるが、発泡体の形成を十分に拡張する。

このように相溶性の化学的または物理的発泡剤は、他の加工工程を用いて発泡した材料を製造するために有利に使用することができる。このような材料は、発泡スチレンが一般に使用されるようなもの (たとえば食器、包装、建材等) に有効である。たとえば、発泡剤は押出または射出成形の前に添加することができる。

例 3 0 B

市販の結晶性ポリスチレン (タイプ 201, Huntsman Chemical Corp.) と例 8 B のラクチドポリマーの溶融粘度を比較した。ポリスチレンのメルトインデックス、ASTM D 1238 (G) は、標準の 5 kg の重量を用いて 200°C で 1.6 g/10 分であった。ラクチドポリマーのメルトインデックスは、同様の条件下で 40~46 g/10 分であり、160°C でこの値は 8.0 g/10 分であった。この溶融粘度のより詳細な比較は、インストロン毛管粘度計中で 2 つの

ポリマーの溶融粘度を測定することにより得られた。この比較結果は、第12図に示した。押出および射出成形の間に通常生じるこの剪断速度は、約100~1000逆秒である。第12図のデータの検証は、ラクチドポリマーの160°Cでの溶融粘度が、200°Cでのポリスチレンのものと著しく似ていることを示した。

前記の結果は、著しく類似した方法により、ラクチドポリマーは、ポリスチレンよりも低い温度で溶融加工することができることを示した。

例31B~34B

清浄した(再結晶し、乾燥させた)メソラクチド(メソD、L-ラクチド)の小規模の試験重合は、ホモポリマーおよびコポリマーとして行った。この分子量は、GPCにより評価し、D、L-ラクチドの両者のものと比較した。この結果は第9B表に示した。このポリマーは溶融プレスされフィルムにされ、この物理的特性を評価し、第10B表に示したように比較した。シート厚および分子量の実験的差において、このコポリマーは実験試験において同じであった。メソラクチドのホモポリマーはいくらか弱かった。

第10B表 ラセミD、L-およびメソD、L-ラクチドポリマーおよびコポリマー(a)の物理的特性の比較

例番号	ポリマー組成	粘度 100 psi	引張強さ 1000 psi	伸び %	フィルム厚 mil	伸延度 in./in.
31B	ラセミD、L-ラクチド	278	5.6	2.8	5~7	0.25
32B	ホモポリマー メソD、L-ラクチド	345	3.8	3.5	9	0.26
33B	ホモポリマー 90/10 L-/メソD、L-ラクチド	190	7.8	3.8	12~15	0.25
34B	コポリマー 90/10 L-/ラセミD、L-ラクチド	323	8.6	4.8	4~6	0.25

(a) 圧縮成形フィルム

第9B表 メソおよびラセミ-ラクチドポリマーおよびコポリマーのGPC分子量の比較

例番号	組成	残留モノマー %	GPC $\times 10^{-4}$			M_w/M_n
			M_n	M_w	M_z	
31B(a)	D、L-PLA	--	87.5	341	757	3.48
32B	メソPLA	2.74	62.5	152	264	2.42
33B	90/10、L-/メソ	1.67	29	142	301	1.67
34B(a)	90/10、L-/D、L	--	91.3	201	350	2.20

(a) ラセミD、L-ラクチド

例35B~47B

これらの例は、一連のL/D、L-ポリラクチドコポリマー有利なコポリマー割合を示した(ラセミD、L-ラクチドはこれらの割合全てに使用した)。特に重要であるのは、80/20、90/10、95/5および100/0の割合であった。それぞれのコポリマーは異なる特性を有する材料である。第11B表は、延伸していないコポリマーの熱的特性のデータを含む。ガラス転移温度 T_g は、均質に分散した残留モノマーの量と共に変化する。典型的な関係は、第16図に示され、残留ラクチドはTGAにより測定され、 T_g はDSCにより測定された。近い近似値に対して、 T_g は、L-/D、L-ラクチドコポリマー比の全てに関する関係をたどる。80/20のコポリマーは、典型的に、56°Cのガラス転移温度を有する非晶質材料である。このコポリマーは、この熱変性温度が45~50°Cのレベルにあるため、市場用途は限定される。これは70°Cまでの用途において使用される剛性のポリマーが必要である多くの包装用途のために低すぎるとみなされる。

他のコポリマーは同じかまたはわずかに高いガラス転移温度を有するが、その熱安定性を改善するために結晶化させることができる。結晶化の速度は、D、L-含量が減少するにつれておよび分子量が減少するにつれて増大する。熱的特性の観点からだけでは、10

0%のポリ(レーラクチド)ポリマーがもっとも望ましい。しかし、他の特性、たとえば成形および押出造形品への加工性、低い温度で、低い粘度および色形成、反応器からの排出の強力および透明性の理由で、有利な割合は前記したように85/15~95/5である。

第11B表 ラクチドコポリマーの熱的特性の要約

例番号	コポリマー割合	ガラス転移温度 C	融点 C
35B	80/20	56	--
36B	90/10	55	160
37B	95/5	59	164
38B	100/0	63	178

それぞれのコポリマーから押し出されたシートの機械特性は、コポリマーの割合に依存していくらか異なる。第12B表は、押し出されかつ3x二軸延伸シートに関して得られたデータをまとめた。この二軸延伸シートはアニリングの間の結晶生長により非晶質またはセミ結晶質であることができる。このアニールしたシートは、約110°Cのアニール温度まで熱的に安定性であることが確認された。

80/20のコポリマーはアニールの際に結晶化しないため、いずれにせよそのガラス転移温度より上で加熱された場合、熱変形を生じる。延伸はその室温適

い。

第12B表 ラクチドコポリマーの機械的特性の要約

例番号	コポリマー割合	モルホロジー	工程	引張強さ psi	延伸モジュラス psi	伸び率 %
39B	80/20	A	E	7500	305000	5.7
40B	80/20	A	O-3x	12200	427000	18.2
41B	90/10	A	E	8000	150000	5.0
42B	90/10	C	E	8500	188000	4.6
43B	90/10	A	O-3x	11700	494000	41.2
44B	90/10	C	O-3x	10200	401000	20.7
45B	95/5	A	O-3x	9900	273000	56.5
46B	95/5	C	O-3x	8800	245000	68.0
47B	100/5	C	M	9400	580000	--

A=非晶質
C=結晶質
E=押出
M=成形
O=延伸

90/10、95/5、および100/0のコポリマーの流動分析は、コポリマー比の流動特性への効果を試験するために行われた。コポリマーよりも高い融点を有するために、100/0ポリマーは、他の2つの材料よりも高い温度で加工した。約200000のMwの純粋なポリ(レーラクチド)は、100000ポアズより下のゼロ剪断粘度を有するために200°Cに加熱される。200000のMwを有する95/5コポリマーおよび90/10コポリマーの比較により、それぞれ175°Cおよび160°Cで100000ポアズのゼロ剪断粘度を有する。

機械特性を著しく高いレベルまで増大させる。

90/10のコポリマーは、両方のアニールおよび延伸から、たいていの特性において増大させることを示す。この延伸およびアニールしたシートは、80/20のコポリマーのものとほとんど同じ機械特性を有する。

延伸していない95/5のコポリマーの機械特性に関する有効なデータは、実験誤差においてこれは90/10のコポリマーとはほぼ同様の強度であることを示し、たとえば例4B、5B、および6Bと比較される。95/5の延伸したコポリマーの機械特性は80/20のコポリマーまたは90/10コポリマーのものと同様に再現性でない。しかし、これらはたいていの適用に許容できると考えられる。機械特性における低下の原因は、延伸シートにおいて見られる多数の微細な欠陥が原因である。この欠陥の原因は説明されていないが、この材料は結晶化の際に容易にひび割れることが公知である。

Boehringer Ingelheimのポリ(レーラクチド)、Resomer L214との比較のために、Mw800000を有するポリマーを例38Bおよび47Bとして示した。このポリマーの引張強さは、試験したコポリマーのものから著しく異なるが、機械モジュラスはかなり高い；しかし、表中に用いられた値は、他の例を評価するために用いた試験から実測された値としてではな

例48B~56B

加工助剤(可塑剤)は、押出および配合の間に変色を防げるために必要である。純粋なポリ(乳酸)は実際に、二軸スクリー押出機の高剪断帯域に置かれた作業により加熱することができる。押出機は350°Fに置かれ、押出物の褐色化のためにこの内部温度が390°Fまたはそれ以上まで上昇するために、高い分子量のポリ(ラクチド)に関して加工助剤なしで作業される。高剪断押出機のため、これはポリマー中に均質混合した約5%のラクチドの使用は防げることができた。これは加工助剤が変色を防げるための潤滑剤として作用すると考えられる。他の加工助剤、たとえば乳酸カルシウム、ステアリン酸ナトリウムおよび安息香酸ナトリウムが有効である。生じた結果は第13B表に示した。当業者にとって、加工助剤の正確な量はポリ(乳酸)の分子量および用いられる剪断混合の量に依存することが明らかである。

例53Bおよび54Bは、配合の間にわずかに熱分解するために変色した。加工助剤(可塑剤)としてラクチドを用いる前記の例について、無色の生成物を得るために、約5%のラクチドが最少の加工助剤として必要である。他の加工助剤たとえば安息香酸ナトリウムおよび乳酸カルシウムは、より少ない量でもいい場合に、無色の押出物が得られることが示される。

表13B 加工剤の使用

例	コポリマー(a) 組成	加工剤		溶解温度(b) 温度 °F	析出物の色
		タイプ	重量%		
48B	95/5	ラクチド	15.5	391	無色
49B	90/10	ラクチド	15.0	381	無色
50B	90/10	ラクチド	12.4	385	無色
51B	92.5/7.5	ラクチド	8.1	374	無色
52B	90/10	ラクチド	6.5(c)	381	無色
53B	90/10	ラクチド	4.6	390	わずかに褐色
54B	90/10	ラクチド	3.4	404	褐色
55B	90/10	安息香酸 ナトリウム	2.0	378	無色
56B	90/10	安息香酸 カルシウム	2.0	384	無色

(a) モノマー割合、L-ノラセリド、L-ラクチド
(b) 二相スクルー抽出液中の高圧相領域の温度

例 57B

例 57B～75Bは、柔軟性および透明性を降るために、急冷に関するラクチドの均質混合を示す。さらに、このポリマーは加熱型に対する安定性の改善のためにアニールすることができる。

ポリ(L-ラクチド)は前記した方法により製造することができる。このように、3回再結晶させ、完全に乾燥させたL-ラクチド300gを、清潔な、大気乾燥し、アルゴン冷却した500mlの丸底フラスコに入れた。このフラスコをゴム隔壁および連続的アルゴン洗浄を行う注入針入口および出口をはめ込んだ。オクタン酸スズ溶液を、トルエン110ml中20gを溶解させ、あらかじめ分子篩で乾燥させ、次いで溶液の共沸乾燥によりトルエン10mlを蒸留すること

により製造した。最終温度はトルエン中0.2g/mlのオクタン酸スズであった。0.3mlの量を隔壁を介してL-ラクチドに注入した。このフラスコおよび内容物を、150°Cの油浴に置き、溶解した場合、均質な混合物を得るために激しく回転させた。アルゴン洗浄を続け、熱電対を隔壁を介して溶解物中にはめ込んだ。溶解物は143°Cであった。油浴の温度は200°Cに上昇させ、加熱およびわずかな洗浄を20時間続けた。溶解物の温度を、加熱の最初の2時間に170～174°Cに上昇させた。最終的溫度は170°Cであった。20時間加熱した後、フラスコを空気中で室温まで冷却し、固体のポリマーは透明であった。

ガラスから溶解させるために、フラスコをドライアイスで衝撃させてポリマーを取り出した。残留モノマーは熱量分析により分析し、分子量はゲル浸透クロマトグラフィーにより分析した。示差熱重量分析は、53度でのガラス転移温度(T_g)を示し、約170および190°Cでピークを有する吸熱の2つの融点を示した。ゲル浸透クロマトグラフィー分子量: $M_n = 128000$; $M_w = 268000$; $M_z = 462000$; $M_w/M_n = 2.08$ 。熱量分析による残留モノマーは2.3%(例57B、第14B表)。この実験はL-ラクチドが融点より上、またはその付近で重合することができ、この生成物は透明でより非晶質に置かる。

例 58B

例 57Bと同様の方法により、L-ラクチド104.0gを、オクタン酸スズ熱溶液0.10mlを用いて重合させた。しかし、反応温度は72時間で155～165°Cであった。このポリマー(第14B表の例58B)を成形の間にゆっくりと結晶させ、これは反応温度または室温で白色の不透明の固体であった。このサンプルは前記の実験において成形したものよりも小さいためにこのポリマーはより急速に冷却されるが、透明な固体を得るために急冷していない。例57Bと比較して、このポリ(L-ラクチド)はより低い温度で結晶化および不透明になることができ、このように可塑剤の均質な分散が形成されない。

この温度は、重合発熱を考慮するために、多くの実験においてゆっくりと上昇する。この反応温度は、実際にモノマーからポリマーへの変換のために、少なくとも170～175度に達しなければならず、他方ではこのポリ(L-ラクチド)は結晶化し、再溶解し難い。

例60B～66Bにおいて、L-ラクチドの重合を繰り返すが、異なる残留モノマー含量および結晶度を得るポリ(L-ラクチド)を得るために条件を変えた。この結果は第11B表に記載し、生成物を溶解物から急冷する場合に柔軟性および粘性が得られること

が示され、これは室温で透明で、約10%以上の残留ラクチドを含有する。L-ラクチドホモポリマーは溶解物で重合させて、均一で均質な可塑化特性の証明として透明な材料にしなければならない。ポリ(L-ラクチド)を重合の際に結晶化させる場合、その重合温度がポリマーの融点よりも十分に低いため、残留モノマーは可塑剤として長く作用しない。このポリマーが室温への冷却の際に結晶する場合、これはその可塑性も失われる。高めた温度でのアニールは結晶度を非晶質サンプルに回復させる。

表14B 例 L-ラクチドの割合

例番号	組成量 gph	温度 C	時間 h	ポリマー 状態	残留モノマー %	試験サイズ g
57B	0.02	155~201(a) 150~174(b)	20	無色透明、 硬質、ガラス状	2.30	300
58B	0.02	155~165	72	結晶性、不透明、 硬質、脆い	--	104
59B	0.005	120~200(a) 111~200(b)	24	結晶性、不透明、 硬質、脆い	--	100
60B	0.02	135~145(a) 135~152(b)	22	結晶性(d)、不透明、 硬質、脆い	1.1	500
61B	0.02	117~185(a) 120~175(a,b)	24	結晶性、不透明、 硬質、脆い	1.74	100
62B	0.02	160~170(a)	8	結晶性、不透明、 硬質、脆い	2.18	2000
63B	0.02	145(a) 137~144(b)	15	結晶性、不透明、 硬質、脆い	3.6	25
64B	0.0553	190(a) 160~215(b)	0.3	透明、柔軟、 粘性	10.1	25
65B	0.0553	188~193(a) 147~200(b)	0.25	透明、透明、ポリ マーの層部を除き 柔軟	22.9	25
66B	0.02	145(a) 150~133(b)	2.75	結晶性(d)、 不透明、硬質、脆い	52.5	25

(a) 溶解温度
(b) ポリマー溶解温度
(c) このポリマーは温度が上昇するにつれて160~169で結晶化し、再度溶解しなかった。
(d) 反応温度で透明；冷却により結晶化

この透明性およびポリマーとモノマーとの間の割合の均一性は、L/D、L-ラクチドの割合によっても影響される。約95/5の割合で、コポリマーは容易に急冷して透明な個体になる。90/10の割合のL/D、L-ラクチドコポリマーは著しく容易に急冷する。100%のL-ラクチドポリマーは急冷して、ポリマーの厚い断片から透明の材料にするのは困難である。いくつかの比較が第15B表の例67B~71Bにより示された。L-ラクチドポリマーのより薄い断片、たとえばフィルムは可塑化し、急冷して、柔軟で透明な材料にすることができる。80/20のコポリマーは著しく簡単に急冷して透明の個体にされる。後者は示差走査熱量法により示されるように、結晶性の痕跡を有するにすぎない。

表15B 例 ラクチドポリマーの透明度

例番号	ラクチド L/D, L-	温度 C(a)	時間 h	O/T(b)	GPC Mw	残留モノマー %
57B	95/5	145~160	67	SO	385000	2.64
65B	100	135~152	22	O	322000	1.1
69B	90/10	150~157	45	T	821000	4.95
70B	90/10	150~170	48	T	278000	1.37
71B	80/20	135~175(c)	23	T	--	--

(a) 溶解温度(混合温度)
(b) ポリマーの急冷後の不透明度/透明度(O/T)；不透明(O)；わずかに不透明(SO)；透明(T)
(c) 1時間急冷

全てのD、L-ラクチドはラセミである。

ラクチドポリマーのすべては容易に熱成形され、つまり、やわらかくなるまで輻射ヒーターにより加熱し

た場合、これらは複雑な型に吸い込まれ、これら全ては容易に型のパターンを形成する。しかし、ポリ(L-ラクチド)は冷却の際に部分的に曇る。95/5、および80/20のコポリマーは、その熱成形の間に完全に透明で、透明である。

例72B

例57Bからのポリ(L-ラクチド)を溶解させ、開放2本ロールミルで375F(190C)で5分間混合し、次いで375Cで2分間圧縮成形し、次いで約30秒で室温に空気急冷した。両方の7-および20milの厚さのフィルムを製造した。両方とも曇りまたは不透明の痕跡を除き、透明で、透明であった。フィルム中の残留モノマーは0.79%であった。フィルムは著しく剛性である。

例73B

この実験を繰り返すが、粉碎を5分に代り10分間続けた。このフィルムを再び熱重量分析により分析し、0.38%のラクチドを有することが検出された。このフィルムは透明、透明および剛性であった。

例74B

押しロールしたポリマーを圧縮成形して1/4x1/2x1イン치의ブラックにした。このブラックは、

圧縮機中で圧縮器に冷却水を回すことにより冷却するために5~10分を必要とした。このブラックは、透明な先端のエッジを除き白色、不透明、結晶性であった。

前記の例72B~74Bは、透明性にするためにポリ(L-ラクチド)のフィルムを急冷することを開示した。更にゆっくりと冷却した場合、これらは結晶し、その透明性を失う。

本明細書中で使用するような急冷とは、ポリマーの著しい結晶化を防げるために温度を急速に低下させることを指す。ポリマーの結晶化は、完全に行われるまで数分~数時間が必要な緩慢な工程である。所望の場合に、しばらくの間にこの分子をそれ自体著しい結晶格子へと整列させることができるために、温度はガラス転移温度、T_gより上で保持される。これをアニールという。非晶質溶融物から急冷した場合、このポリマーは必要とされる時間を有しておらず、著しく非晶質のままである。急冷のための必要な時間はサンプルの厚さ、その分子量、溶融粘度、組成およびそのT_gに依存し、ガラス状の状態として固まる。溶融粘度およびT_gは可塑化および有利に急冷により低下される。薄フィルムは、高い表面積対容積比のために明らかに著しく急速に冷え、一方で、成形品はより厚さが大きくおよび成型の前に熱い型中で過ごす時間が長いものによりゆっくりと冷える。たとえばポリ(L-ラクチ

ド)の規則的構造のものは、コポリマーのようなランダム構造のものよりもより急速に硬化し、より急速に結晶化する。

ポリラクチドに関して、融点は、 α -ラクチド含量およびさらに構造の規則性に依存して、約150~190°Cである。多様な α およびD、Lのホモポリマーおよびコポリマーを含めた全てのポリラクチドのT_gは60°Cである。このT_gは、残留ラクチドがポリマーと共に均質に分散している場合に低下する。非晶質状態への急冷は、ポリマーまたはコポリマーが非晶質溶融物の形でその溶融状態からそのT_gより下の温度に急速に冷却される。球晶結晶度を発展させることができる、この結晶がサブミクロンからミクロンサイズの範囲である。後者は容易に分散し、ポリマーサンプルは不透明になる。この結晶形は加熱型に対する安定性を改善する。この球晶結晶度は、微結晶が非晶質区域により分けられているため、しばしば短範囲規則性-長範囲不規則性(short range order-long range disorder)と呼ばれる。しかし、この微結晶は、類似規則として作用し、T_gより上でのしかしその融点より下での寸法安定性を保持する。もう一つの加熱型に対する安定性は、非晶質ポリマーをそのT_gより上の温度であるがその融点よりも下で延伸させることにより得ることができる。ポリマー分子は、長範囲延伸を与えるために延伸され、次いで延伸を完全にする

ためにヒートセットする、つまりしばらくアニールを行う。非晶質ポリマーはそれにより結晶化し、異なる規則になる、これは長範囲規則性-短範囲不規則性とと呼ばれる。透明性および加熱型安定性は有利になる。

詳細な説明は、たとえば"Structural Polymer Properties" Robert J. Samuels, Wiley Publications, N Y, NY 1974の文献を参照することができる。

D、 α -ラクチドとして、コモノマーとして導入され、急冷は透明性を保持するために通常の冷却により置き換えることができる。球晶結晶度は、アニリングによりこのフィルム中に導入することができ、100%ラクチドポリマーは結晶化が最も速いものである。透明性が不要でない場合、より高い α -ラクチドポリマーをアニールし、その加熱型に対する耐性を著しく改良することができる。通常、結晶性ポリスチレンオフセットのように透明性は必要であるため、このタイプの不透明の結晶度を回避するために十分に注意しなければならない。

例 75B

このポリ(α -ラクチド)フィルムサンプルは、240°F(115°C)でホットブレイと上でアニールされる。このフィルムは約1分間で曇り、約2分間で完全に曇った。比較のために、90/10のL/D、L

-ラクチドコポリマーフィルムは、曇らせるために10分必要であり、完全に曇らせるために15分必要である。オープン中に1つの端により水平に吊し、温度をゆっくりと上昇させた場合、285°F(146°C)までまっすぐのままであるアニールしたポリ(α -ラクチド)サンプルが得られた。このアニールした90/10コポリマーは185°F(85°C)の温度で曲がった。この結果はポリラクチドの結晶化度の量が高めた温度で、十分にそのT_gより上の温度まで形状安定性を増大することができる。

例 76B~79B

次の例は、配合の間のラクチドの添加の有利な効果を示した。この例は改質剤としてのラクチドなしで、ラクチドポリマーが配合の間に分解することが示される。ラクチドの添加により、両方の変色および分子量の減少は、配合の間に防げられるか、実際に減少する。

このように、例 76Bにおいて、SnCl₄・2H₂O 触媒0.02pphmを用いた前記の方法により前記のように製造された90/10、L-/D、 α -ラクチドコポリマーを、粉砕し、5%のラクチドを添加して、二軸スクリュウ配合機からペレットに押出成形した。押出機のこの溶融帯域温度は390°Fに上昇し、ポリマーは変色し、数平均分子量(M_w、ゲル浸透ク

ロマトグラフィーによる)は約40%減少した。この結果は、不十分なラクチドが著しく高いM_wのコポリマーに対して添加されたことを示した。この結果は、第15B表に示した。この配合物からのペレットは、さらに10%のラクチドを添加して再配合させた(例 78B)。この溶融帯域温度は375°Fであり、この結果ははるかによりよかった：さらに、変色は生じず、分子量はわずかに減少したかまたは実験誤差内であり、良好な組成物が得られた。

第15B表 配合の間の変色剤としてのラクチドの効果

例番号	配合物			ラクチド(b) 重量%
	色	M _w (a)	M _w /M _n (a)	
76B	明黄色	513	2.15	0.78
77B	明黄色	278	1.80	1.37
例番号	配合物			ラクチド(b) 重量%
	色	M _w (a)	M _w /M _n (a)	
76B	暗黄色	322	2.05	5.56(c)
77B	黄色	184	1.90	2.26
78B	暗黄色	307	2.00	14.4(d)
79B	無色(e)	234	1.99	14.6

(a) GPC $\times 10^{-3}$
(b) 熱重量分析による、200°Cで
(c) 配合の間に5重量%のラクチドを添加
(d) 配合の間にさらに10重量%のラクチドを添加
(e) 透明フィルム

確認のために、第2の配合および押出はラクチド改質剤のためにおよび減少する分子量のためでなく加工され、他の配合(例 77)は、90/10、L-/D、 α -ラクチドの同じM_wコポリマーを用いて開始した。

この場合、ラクチドは配合の際に添加されなかった。この溶解帯域温度は382°Fであり、コポリマーは変色し、 M_w は約66%減少した。付加的に、さらに5%以上のトルクが、ラクチドを添加した $M_w 322000$ のものと比較して、 $M_w 278000$ の混合物を配合するために必要であった。

ラクチドを用いて2回配合した後で、例78Bは熱重量分析により分析され、14.4%のラクチド含量を有することが示された。この例78Bの材料は、例79Bにおいて、Haake-Brabender 押出機の方法により、薄色のフィルムに変換された。この組成物の薄いフィルムは、無色、高い透明性、および著しく柔軟性、例60B~64Bにおいて示されたように伸長性であった。ゲル浸透クロマトグラフィーによる M_w は324000であった（配合および押出の前の $M_w=307$ ）。この可塑化された材料の T_g は42°Cであり、示差定熱量は、約138°Cで溶融する著しく少量の結晶化度を示した。存在するラクチドの量は、熱重量分析により測定して、14.6%である。

例82Bでは、90/10、L-ラセミD、L-ラクチドの対照コポリマーが、熱重量分析により分析され、6.74%のラクチドを示した。例83Bにおいて、これをオリゴマーのポリ（メチルラクテート）（Mellia）30重量%と混合し、これはオートクレーブ中で210°Cで3時間（5）-メチルラクテート2500gを加熱し、次いで、Melliaを捕集し、81~85°C/1.25torrで分別蒸留した。この混合物を、約350°Fで開放2本ロールミルで溶融配合した。この配合物を、約350°Fでプレス加工機中で圧縮成形し、透明で柔軟なフィルムにした。この引張特性を、Melliaの添加の前および後で測定し、第17B表に記載した。ガラス転移温度（ T_g ）は、Mellia可塑剤により減少した。

例84Bにおいて、90/10、L-ラセミD、L-ラクチドコポリマーは、L-ラクチド含量を20重量%に調整するため、二軸スクリー押出機中で、添加されたL-ラクチドと一緒に溶融配合した。この配合物をさらに、オリゴマーのポリ（乳酸エチル）（Ella）（例85B）およびMellia（例86B）と混合した。これらの配合物の特性も、第17B表に記載した。

例80Bおよび81B

配合されたポリラクチド、例76Bおよび77Bは相互に、二軸スクリー配合機中で、ラクチドレベルが約20%に増加するまで、別のラクチドと共に混合した。この配合温度は347°F（175°C）で、前記の375~385°Fから著しく減少した。この配合はさらに変色せずに円滑に行われた。

前記の結果は、変成剤として添加したラクチドの有利な効果が明らかに示された。配合物の配合のために必要なトルク、変色、および作業温度は、ラクチドを添加した場合減少した。可塑化の更なる証明は、低下した T_g において、および組成物の柔軟性において示される。さらに、分子量の減少は回避され、安定な組成物が得られる。当業者にとって、推定されるラクチドの量は、必要な可塑化の希望の量、使用される配合機のタイプおよびポリラクチドの分子量を含めた多くの因子に依存することは明らかである。

例82B~86B

この例は、ポリ（乳酸）のオリゴマーのエステルを用いた可塑化を示す。90/10、L-ラセミD、L-ラクチドのコポリマーは、添加されたラクチド、オリゴマー/乳酸のエステル、およびこれらの混合物と共に溶融配合した。これらは引張特性および熱的的特性により特性決定された。

第17B表 乳酸のオリゴマーのエステルを用いて可塑化したポリラクチド(a)の特性

例番号	可塑剤	特性平均 P _{el}	結晶度 P _{el}	可塑剤 %	$T_g(b)$	$T_m(c)$
82B	L-ラクチド67.4%(d)	370000	5903	2	51	141
83B	L-ラクチド67.4%(d) およびMellia(a)30%	154000	2012	100	30	141
84B	L-ラクチド20%	101000	2637	273	--	--
85B	L-ラクチド20%および Ella(a)30%	7316	2561	339	--	--
86B	L-ラクチド20%および Mellia(a)	3620	495	83	--	--

(a) 90/10、L-ラセミD、L-ラクチドコポリマー
(b) ガラス転移温度
(c) 融点
(d) 熱重量分析による分析
(e) メチルラクテートオリゴマー
(f) エチルラクテートオリゴマー

例87B~92B

これらの例はポリラクチドコポリマーの射出成形およびその加熱型温度を高めるための方法を示した。90/10、L-ラセミD、L-ラクチドコポリマー（残留モノマー約1.3重量%）を、75トンの押出力および6オンスの最大射出能力を有するNew Br itain射出成形機で射出成形した。標準ASTM D-538引張試験片をその運転の間に成形した。成形条件を条件の範囲にわたって変化した。350000の重量平均分子量を有するポリマーは、約165~200°Cの間の溶解温度で十分に成形することができる。低い分子量を有するポリマーは容易に成形される。この溶解物の温度は約23~約85°Cの間の範囲であり、充填の後であるが突き出しの前のポリマーが型中に保持される時間は、約10秒から約2分の間で変動する。

1重量%の濃度での乳酸カルシウムを、射出成形の際にポリマー中に配合した。これは結晶化の速度を高めるための核形成成分を提供した。射出成形品中での結晶化は、このポリマーの加熱型み温度を高めるために望ましかった。

たとえば、核形成した90/10コポリマーの成形された部品は、約110°Cの金属プレート中で、約30秒から約4分の間の時間でアニールした。結晶の存在および度合のためのアニールした部品のDSC曲線を試験した後、ポリマーが110°Cの個体型と接触した場合、完全な結晶化が発達するつために1~2分間のアニール時間が必要であることが判明した。射出成形サンプルの機械的特性は、第18B表に示された。この表は、アニーリングが加熱型み温度に影響を及ぼすが、強度、モジュラスまたは破断点伸びに著しく影響しないことが示された。この表中に記載されたこの加熱型み温度は、264 psiの負荷下で得られた。加熱型み温度の測定のために66 psiの条件を使用した場合、アニールされたサンプルに対して観察されたこの増大は同様に大きくなる。

第18B表 射出成形ポリラクタドの機械特性

例番号	工程	強度 psi	モジュラス psi	伸び率 %	HDT °C
87B	射出	8600	230000	6	46
88B	射出/アニール	8700	258000	4	57

例93B~109B

注：例93B~109Bは、第20A表および20B表に記載し、これは文節Aの一般的な第1の態様の第15A表および15B表中の例65~81と同様の情報を有している。この情報は、文節Bの第2の一般的な態様に関してこれらの例を検討するために便宜のために繰り返した。

比較例93~109Bは、特許文献から選択され、これは本発明の材料における結果とまったく似た条件が与えられる。これらの特許において製造された材料は完全に特性を示されておらず、この実施例のより完全な特性決定を必要とし、本発明の材料がまったく新規であることを示すために意味のあるサンプルを提供した。

本発明に関連して、サンプルは、約0.1~60重量%の残留ラクタドまたは乳酸含量を有し、さらに、ラクタドまたは乳酸がポリマー中に均質に分散するようにする。この結果は明らかなカテゴリーに位置する。このように、32000より下の数平均分子量 M_n を有する生成物は、本発明において必要な物理的特性を有していなかった。実際に、このような低い M_n 組成物からのフィルムは引張測定のために扱うためには脆すぎる。

ここでの開示から、乳酸、ラクタドまたはラクタドまたは乳酸のオリゴマーまたは乳酸の誘導体が可塑性

乳酸カルシウムで核形成されたポリマーは、約2分間の滞留時間で約85°Cに保持した型で射出成形した。この条件は、サンプル中に完全な結晶化を発生させるために不十分であった。この成形加熱系は、型中で、85°Cより高い温度で、さらに有利に約110~約135°Cの周りでアニーリングを提供するために改良された。

サンプルは、90/10、L-ラセミド、L-ラクタドコポリマーおよび核剤として約20重量%のポリ(L-ラクタド)の熔融配合物を用いて射出成形した。この結果は第19B表に示した。この射出成形試験片は、優れた強度、剛性、および衝撃強さと共に成形された。第19B表中に示したこの加熱型み温度は、アニーリングにより改善することができる。

第19B表 射出成形した生分解性ポリマーの特性

例番号	配合(A)	引張強さ psi	1%引張 モジュラス psi	破断伸び %	HDT 264psi °C	アイソット 耐摩 ft-lb/in.
	90/10 L-LA					
89B	95	8245	227440	7	115	0.34
90B	90	8325	221750	7	117	0.34
91B	85	8631	230150	7	116	0.35
92B	80	8615	228840	6	117	0.35

(A) 90/10=90/10、L-ラセミド、L-ラクタドコポリマー；
L-PLA=100%L-ラクタドポリマー

および本発明の利点を提供するために存在しなければならないことは明らかである。この可塑性は、約0.10重量%より多く約10重量%までの量で存在しなければならない。このように、可塑性が均質に分散し、有効に混合された場合、この組成物は実際に透明である。この乳酸、ラクタド、オリゴマーまたはオリゴマー誘導体の不均一領域サイズは、十分に小さく、一般に1ミクロンより小さく、その結果、これは散乱光より長くなく、すなわち、これは均質に分散している。通常、白色不透明サンプルは、試験条件下でそれが結晶化しているために常に硬質である。結晶化はポリマー材料からラクタドを圧搾し、硬質で合成の組成物が生じ、これはモノマーおよびポリマーの範囲混合物である。これは、示差走査熱量分析(DSC)からも明らかである。分離したモノマーのラクタドは、95~100°Cでの異なる融点でそれ自体明らかであり、それに対して、十分に可塑性化されたサンプルは異なるモノマー融点を示さない。

特に重要な点は、引用された特許はしばしばL-ラクタドホモポリマー(第20A表および第20B表において100%L-)を指定していることである。L-ラクタドのこのホモポリマーはその高い融点のために容易に結晶化する。低い反応温度ではこのホモポリマーはモノマーの評価可能な品質を保持することができるが、この組成物は重合の間に固まってしまう。

高い反応温度では、レーラクチドは急速に重合してしまい、生成物中に実際にモノマーを残して重合を停止させるのが著しく困難である。

第20A B表および第20B B表に記載された結果を調査して、これらの比較例は、低い残留モノマーを有する生成物が得られるか、またはその色、不透明性および結晶性により示されるように均質に分散していない残留ラクチドを有する生成物が得られることが示された。このように、例94B (Schneiderの作業と著しく類似) は、残留ラクチドが得られないが、一方、例97Bは4.6重量%の残留ラクチドを有し、両方は色違いの生成物であった。もっとも公知の実験室技術は、通常の成功を有する方法作業を得るように、歴史的観点(たとえば、モノマー純度)から、このような例に関して、脚注に記載された方法に付加される。ガラス状かまたは硬質の、結晶性の不透明な生成物が得られた。触媒としてスズ化合物を用いた例だけは多くの包装用の適用のために受け入れることができたことを記載する。

特に、米国特許第2758987号および米国特許第4137921号明細書の方法が本発明の材料を提供することが判明した。この過程のために、これは例94Bおよび97Bに示したようにこの詳細な開示に照して前記した例を行う必要がある。この方法の正確な模倣に従った製造が有利である。熱重量分析は、前

記の製造、例94Bに対する残留ラクチドが0.0%であることを示した。このポリマーは明黄色であり、検出可能な残留ラクチドを有しておらず、本発明のこの組成物は無色で、熔融加工の間の色形成を妨げる加工助剤として少量のラクチド含量を含有する。

有色の生成物は例97Bの開示を繰り返して得られた。残留モノマーはラクチド4.6%として分析された。この材料は、恐らく高い温度のために明黄色であり、これはラクチドポリマー、ジオキサン溶剤およびオクタン酸スズを有する有色生成物が製造される。

第20A B表 ラクチドの重合に関連する技術条件

条件				触媒		重合	
例 号	特 許	例	ラクチドモノマー (a)	タイプ	p ph	温度C	時間
93B	2758987	1	L-	PbO	0.30	150	42
94B	2758987	3	50/50 L-/D, L	PbO	3.00	150	89
95B	3982543	3	L-	PbO	0.30	150	31
96B	DD14548	2	L-	SnO(a)	0.009	193	3
97B	4137921	4	90/10 L-/D, L	Sn (Oct):	0.0553	180	0.33
				GA/		180	0.33
				ジオキサン(b)		210	0.33
98B	GB755447	4	D, L	ZnO(c)	0.02	150	24
99B	GB755447	2	D, L	Zn粉末(d)	0.02	140	25.5
100B	GB755447	6	D, L	Zn	0.02	140	2
				カーボネート		150	3
				ヒドロキシド(c)			
101B	CA932382	1	D, L	チトラフェ	0.02	165	20
				ニルTin			
102B	CA923245	1, 7	L-	B ₂ O ₃	0.167	105~	2
		△8				110	
103B	DE946664	2	D, L(a)	ZnCl ₂	0.25	140	48
104B	DE1112293	1	L-	Sn	Snとして		
				ステアレート	0.0087	205~	0.5
						210	
105B	2951828	1	L-(f)	SnCl ₂	0.30	160	5
				懸濁液(g)			
106B	3268487	2	D, L	トリス(2-ク	0.88	80	24
				ロエチル)アミン			
107B	EP App. 108535(1984): 4550449: 4539981: 4539981: 4550449: 4539981	6	L-	Sn (Oct):	0.00108	165	93
		ポリマー8					
108B	4539981	ポリマー	L-	Sn (Oct):	0.00119	136	64
	4550449	33				~139	
109B	4539981	ポリマー	L-	Sn (Oct):	0.00324	115	64.5
		37					

- (a) 配合が8.8%の乳酸の0.75pphを添加により変化するかまで反応しない。生成物は白色、不透明。著しく硬質および脆い；フィルムは強うには耐えない。
(b) グリコール酸を連鎖移動剤として含有
(c) 不溶性
(d) 8.8%の乳酸700μlとH₂O100μlと一緒に24時間+付加的1.5時間後に不溶性
(e) トルエン中；生成物は無色で著しく粘性
(f) ミネラルスピット、ストッダード溶剤番号R-66
(g) 触媒
(h) KOH 0.517pphを含有するジオキサン中；重合しない

第20B B表 ラクチドの重合に関連する技術結果

例 号	残留モノマー %	GPC × 10 ⁻³			Mw/Mn	重合体の状態
		Mn	Mw	Mz		
93B	0	254	454	717	1.79	明黄色、結晶性、不透明
94B	0	97	187	322	1.94	明黄色、透明
95B	0.85	95	195	325	2.06	部分的に不透明、結晶性、部分的に透明
96B	17.5(a)	5	7	9	1.47	白色、結晶性、不透明
97B	7.1; 7.7	7	8	10	1.25	明黄色、透明
98B	4.6	116	218	356	1.88	白色、結晶性(モノマー)、不透明
99B	47.7	---	---	---	---	白色、結晶性(モノマー)、不透明
100B	65.3	---	---	---	---	白色、結晶性(モノマー)、不透明
101B	79.6	---	---	---	---	黄色、透明
102B	1.4	116	214	340	1.84	オレンジ、結晶性、不透明
103B	1.9	80	150	235	1.87	透明、無色
104B	5.4(i)	164	377	657	2.3	硬質、結晶性、不透明
105B	2.5; 1.9(j)	307	527	808	1.72	硬質、結晶性、不透明
106B	43.3	30	35	41	1.17	硬質、結晶性、不透明
107B	8.6; 9.6	219	343	507	1.57	硬質、結晶性、不透明
108B	100	---	---	---	---	全て結晶性モノマー
109B	5.0	14	26	35	1.88	白色、結晶性、不透明
フィルム(k)	14	---	26	35	1.82	硬質、結晶性、不透明
108B	20.2(l)	---	1000000	より大きい	---	白色、結晶性、不透明
109B	32.2(m)	---	1000000	より大きい	---	白色、結晶性、不透明

- (i) サンプルは140°C、その後、溶剤の除去のため60°Cの真空オーブン中で5分間で硬化
(j) サンプルは溶剤の除去のため60°Cの真空オーブン中で一晩で硬化
(k) 透明、著しく剛性および脆い
(l) T_{max}は17.1μで得られる、著しく高い分子量
(m) T_{max}は28.0μで得られる、著しく高い分子量

n が 450 ~ 10000 の間の整数を表わす組成物は、強度および溶融加工性との間で良好のバランスを有しており、有利である。モノマーが可塑剤として選択される場合、独自の組成物は、この組成物中でポリラクチドを得るために使用されるものと立体化学的に異なるモノマーの添加により得ることができる。同様に、ポリマーの重合の間に得られるものと立体化学的に異なるモノマーの添加は、独自の製品を提供する。ここで開示されたように、この製品は着色剤の不在で無色である。有色生成物は、不活性雰囲気中で、有利に 140°C 以下で重合を行うことにより、および前記したような組成物中での可塑剤の適当な選択により排除することができる。溶融加工の間に、十分な量の可塑剤は、変色および分子量の減少を妨げるために均質に混合される。前記の処置の多様な組み合わせは、本発明の開示により当業者には容易に、最適な特性を得るために用いることができる。

前記の文節 A の最初の一般的形式に記載されたように、高い量の可塑剤は十分な効果を示すことができる。この明細書において、低い量の可塑剤は、剛性を与えるために有利である。約 0.1 ~ 約 10 重量% の量で存在する可塑剤が有利である。この可塑剤は、成形型みを除去し、潤滑にし、低い加工温度を保持し、低い溶融粘度を保持し、溶融成形の間に透明性を保持し、分解時間を調節することができる。この組成物は、重

合条件または重合の位での添加量に依存する量で可塑剤を含有する。可塑剤として使用される付加的材料は、乳酸、D-ラクチド、L-ラクチド、メソ D、L-ラクチド、ラセミ D、L-ラクチドおよびこれらの混合物のグループから選択することができる。ラクチドまたは乳酸のオリゴマー、または乳酸のオリゴマー誘導体も添加することができる。独自の組成物は、組成物中のポリマーのために選択されたものとは異なるモノマーまたは重合の間に得られるものとは異なるオリゴマーの添加により得ることができる。

本発明の組成物の予想される同等のものは、少量の他の材料を含有するものである。本発明により製造された組成物は、所望の場合に、充填剤、硬化剤、他の可塑剤、着色剤、充填剤等を添加することにより変成することができる。二軸延伸および熱処理のような他の処置は、ポリスチレンに対する代用品である有効なフィルムを提供する。

処置の後に、二軸延伸された結晶性ポリスチレンフィルムまたはシートの代用品として使用するのに適当な二軸延伸されアニールされた環境分解性ポリラクチドフィルムまたはシートが得られ、これは、約 85 ~ 95 重量% の D-ラクチドまたは L-ラクチドおよび約 5 ~ 約 15 重量% の D、L-ラクチドから製造された式 I (その際、 n は約 450 ~ 約 10000 を表わす) のコポリマーのフィルムまたはシートからなり、

前記フィルムは、乳酸、D-ラクチド、L-ラクチド、D、L-ラクチド、前記の酸および前記のラクチドのオリゴマーおよびその混合物からなるグループから選択された変性剤の混合物をその中に均質に分散して有しており、前記の延伸され、アニールされたフィルムは 7500 を上回る引張強度、350000 を上回る張断モジュラス、約 60°C より下の T_g 、および少なくとも 70°C の温度で寸法熱安定性の能力を有する。

この組成物は、ここでは、溶融加工により、使い捨て容器、食器、トレイ、プレート、コップ、シングルサービストレイ、既使用トレイ、包装用フィルムなどのような自立性構造を有する有効な製品に加工することができる。この組成物は、環境中で分解するために通常のプラスチックおよびその代用物の特性を有することができるために有用である。可塑剤の量は加工助剤として供給されるだけでなく、初期物理的特性も支配する。さらに、可塑剤の量は環境分解速度も支配する。この組成物は 1 回だけの使用または廃棄の前での使用における短い予想寿命を有する製品のために特に有効である。

当業 には、これらが少量の重合したラクチドおよびモノマーのラクチドに対する予想される同等のものであることが認められる。これらはグリコリド、カプロラクトン、バレロラクトン、およびモノマーとしての他の環状エステル、および可塑剤として同様なおよ

び/または開環脂肪族エステルである。

C. 第 3 の一般的形式

本発明は、ポリ(乳酸)(PLA)と、ポリスチレン(PS)、ポリエチレン(PE)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、およびポリプロピレン(PP)との配合物を開示する。本発明は、ポリ(乳酸)が、通常の熱可塑性樹脂と相溶性に溶融し、その物理的特性に影響することを開示する。両方の乳酸およびラクチドは同じ繰り返し単位を達成することができ、ここで使用されたような一般の用語のポリ(乳酸)とは、ポリマーがどのように(たとえば、ラクチド、乳酸またはオリゴマーから)製造されたかを除き、および重合度または可塑化レベルに関連せずに、式 I の繰り返し単位を有するようなポリマーに関する。

ここに開示された環境生分解性組成物は、少なくとも部分的に分解性である。これは組成物のポリ(乳酸)部分が、配合物のより安定な部分と比較して、より急速に分解され、配合した材料の物理的低下を生じる。たとえば、この組成物が小さな領域サイズを有する均質および均一な配合物である場合、この物理的低下は元の成形された生成物を破壊する。ここでの組成物は、その物理的破壊および分解が通常の非分解性プラスチックよりも著しく速いため、環境に許容性の材料を提供する。さらに、この組成物の大部分がラクチドまた

はオリゴマーのみから誘導されたポリ(乳酸)および／または乳酸であるため、より緩慢に分解する熱可塑性成分のわずかな部分が残る(たとえばポリスチレン)。この成分は、高い表面積を有し、塊の形の製品よりもより速く分解することが予想される。

D-ラクチドはD-乳酸のジラクトン、または環状二量体である。同様に、L-ラクチドは、L-乳酸の環状二量体である。メソD、L-ラクチドは、D-およびL-乳酸の環状二量体である。ラセミD、L-ラクチドは、D-およびL-ラクチドの50/50混合物からなる。D、L-ラクチドという用語をここで単独で用いた場合、これはメソD、L-ラクチドまたはラセミD、L-ラクチドを含めたものを意味する。ポリ(乳酸)は前記の1個以上のものから製造することができる。

例1C

ポリスチレンを、ポリ(乳酸)およびCH₂Cl₂からなる溶剤と最適な相溶性を決定するために溶剤配合された。この溶剤キャストフィルムは半透明で、明らかにチーズ状でなかった。サンプルは顕微鏡で均質に見え、個々に引き裂かれずに折り曲げおよび強い耐性であった。310xの光学顕微鏡は、3ミクロン以下の不均一な領域を示した。この配合物は、明らかに著しく相溶性である。これは不安定な材料のブルーミング

2つのタイプのポリエチレンテレフタレートを使用した。(Goodyear's "Clearstuff"およびEastman's Kodapak TH0148)。これらは一晩中90°Cで乾燥させ、525°Fで、ブラベンダー中でポリ(乳酸)と一緒に数分間だけ熔融配合した。このポリ(乳酸)は熔融粘度を減少させた。

例8C~16C

例2C~7Cからのポリプロピレン、一般的用途のポリスチレンおよびポリエチレンテレフタレート(Eastman's)の対照および配合物を、アッペイグライNDER中で粉砕し、約5mmのフィルムに圧縮成形した。ポリプロピレン-ポリ(乳酸)フィルムは約400°Fで成形した；ポリスチレン-ポリ(乳酸)フィルムは250~300°Fで得られた；ポリエチレンテレフタレート-ポリ(乳酸)フィルムは約525°Fで成形された。50%の相対湿度および23°Cで24時間の条件の後でこれらはインストロンで試験した。対照は同様に処理された。圧縮成形したフィルムのサンプルは、耐候性の評価のためにアトラスウェザーメータに置かれた(日光102分および雨18分のサイクル)。この結果は第1C表に示した。

例17C~19C

ポリ(D、L-乳酸)を用いた100%のポリ(乳

酸)に関して2年にわたり変化を示さず、この物理的特性は低下の証拠を示さなかった。

例2C

ポリプロピレン8525、Herculesは、同様にブラベンダー中で、400°Fでポリ(乳酸)と熔融配合させた。製造したPP/PLAの割合は、対照について100/0、90/10、および75/25であった。

例3C~5C

熔融配合物は、ポリ(乳酸)と、ポリスチレンとから製造し、両方の、高分子量ポリスチレン(Piccolastic, E-125, Hercules)および低分子量ポリスチレン(Piccolastic, D-100)が調査された。一般的用途はポリスチレン(Huntsman polystyrene 208)、結晶性ポリスチレンも用いられる。これらはブラベンダー中で、325°Fで、ポリ(乳酸)と、異なる割合で混合された。

使用したポリスチレン/ポリ(乳酸)の割合は、対照について100/0、一般的用途のポリスチレンHuntsman 208について、90/10および75/25であった。

例6C~7C

例)の3つのサンプルを、前記したように、10~15mmの厚さのフィルムを製造した。試験は、後に記載する例20C~27Cにおいてと同様に行なったが、第2のサンプルは50%の相対湿度で72°Fで82時間暴露した後に試験した。

例20C~27C

高密度ポリエチレン、HDPE(0.960g/cc)を、ポリ(乳酸)と、ブラベンダープラスチコーダーで151°Cで10分間熔融配合した。対照について100/0、90/10、80/20および50/50の高分子ポリエチレン/ポリ(乳酸)の配合比を用いた。それぞれ2個のサンプルを製造した。この配合物をアッペイグライNDER中で粉砕し、10~15mmのフィルムに圧縮成形した。このフィルムを、炭素アークライト51分および水スプレー9分のアトラスウェザーメーター中で試験した。温度は周囲温度から140°Fまで変化させた。引張強度、降伏点伸び試験、および引張破壊の分級は、第2C表に示したようなサンプルに対して行なった。

例28C~33C

低密度ポリエチレン、LDPE(0.917g/cc)を、ポリ(乳酸)とブラベンダープラスチコーダー中で151°Cで10分間熔融配合した。対照のた

めに100/0、90/10および50/50の低密度ポリエチレン/ポリ(乳酸)の配合比を使用した。それぞれ2つのサンプルを製造した。このサンプルを例200C~270Cの場合のように処理し、評価した。結果を第2C表に示した。

例34C

機械攪拌機および真空入口および出口を備えた500mlの3口の丸底フラスコ中に、L-ラクチド180.7gおよびラセミD、L-ラクチド40.2g(両方ともBoehringer および Ingelheim, グレードS)を充填した。フラスコの内容物を、ラクチドを溶解させるために真空脱気下で100°Cに加熱し、ポリスチレン20.1gを加した(Aisco 13, メルトインデックス3.5 g/10 min.)。このポリスチレンは著しく膨潤し、部分的に分解し、一万一中で厚く、185°Cに熱が上昇した。この温度を141°Cに低下させ、無水オクタン酸スズ溶液(0.2ml/mlトルエン)を加した。攪拌機を停止させ、ラクチドを141°Cで3日間におたり重合させた。著しく膨潤したポリスチレンは攪拌機の停止後に上部に浮いた。下のポリラクチド相を冷却し、示差走査熱量法(DSC)により試験した。このサンプルは低いT_g、約35°Cを有し、他方では、明らかな温度転移が欠けている。圧縮成形フィルムは、透明で、無色で、著しく柔軟で

ある。この結果は、ポリスチレンが、この条件下で結晶形成を完全に妨げることを示した。

例35C

ポリ(乳酸)を、結晶性ポリスチレンとシリロール配合した。この配合物は、ポリ(乳酸)中に分散したポリスチレンの優れた相溶性を示した。このように、ポリスチレンの5重量%が、2本ロールミルで170°Cで90/10の割合のL-ラセミD、L-ラクチドコポリマー中にされた。この材料は曇り、熱分析によりかなりの結晶度を示した。この実験は、この条件下でポリスチレンがポリ(乳酸)中に容易に結晶度を調和することを示した。この材料の熱分析は、第17図に示したように、この材料は、加熱および冷却した場合でさえ、結晶性のままである。

この例34Cおよび35Cは、環境非分解性プラスチックを配合したポリ(乳酸)がここで、使用した混合および配合技術に依存して混合物中の最終的特性を製造することができる。

すべてのタイプのブラベンダー溶融配合物は、10ミクロン以下のわずかな不均一粒子サイズを示した。引張強さは、標準試験試験の前および後で評価した。1248時間(52日)後に、アトラスウェザロメーター中で、ポリプロピレンサンプルのすべては白色化し、極端に脆くなり、試験することができなかった。

このポリプロピレンサンプルは、第1C表に示したように、短い期間の間に再試験した。アトラスウェザロメーター中での約300時間の耐熱試験で、このサンプルは明かに環境分解性を示した。

このポリスチレンとポリ(乳酸)との配合物は、環境分解性を示し、刺激性の環境で300時間の後で明らかであった。このポリエチレンテレフタレート配合物は約300時間で目に見えて環境分解性であった。

第1C表 促進暴露(a)前および後のフィルムの引張強さ

配合比および材料	引張強さ(b) / 伸び率%	
	前	後、時間
	310	400
100/0 PP(c)/PLA	1665/61.0	585/1.6
90/10, PP/PLA	1568/51.0	954/3.2
75/25, PP/PLA	1124/14.0	370/1.1
100/0 PS(d)/PLA	3200/2.0	1066/1.0
90/10, PS/PLA	2350/2.0	582/1.0
75/25, PS/PLA	1493/1.6	484/1.0
100/0 PET(e)/PLA	3036/---	3509/3.0
90/10, PET/PLA	2147/---	1378/3.0
75/25, PET/PLA	2743/---	2041/3.0

(a) ウェザロメーター試験機。102分の日照および18分の雨のサイクル
(b) インストロン試験機で0.05in/分
(c) Hercules ポリプロピレン 825
(d) Huntman 208
(e) Tennessee Eastman, Kodapak TN 0148

このポリ(乳酸)、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、およびこれらの配合物は、刺激性の腐蝕試験の前および後で物理的強度を評価し、その結果は第2C表に示した。

第2C表 ウェザロメータ曝露前後のポリエチレン(PE)、ポリ乳酸(PLA)およびこの配合物の物理的特性

材料(a)	材料(b) 配合物(b)/PLA	ウェザロメータ(c) 曝露時間	引張強さ p.s.i	伸び %	引張強さの タイプ
100%PLA(c)	0/100	0 (f)	6030	2.2	強い
100%PLA	0/100	82	5670	2.1	強い
100%PLA	0/100	82	(試験するには耐えざる)	—	強い
100%HDPE(c)	100/0	0	3540	8	強い
100%HDPE	100/0	233	1400	1	強い
100%HDPE	100/0	233	3480	7	強い
HDPE/PLA	90/10	233	1720	1	強い
HDPE/PLA	80/20	125	2180	4	強い
HDPE/PLA	80/20	125	2150	2	強い
HDPE/PLA	80/20	125	2720	2	強い
HDPE/PLA	50/50	233	(試験するには耐えざる)	—	強い
HDPE/PLA	50/50	0	1320	80	強い
100%LDPE(c)	100/0	0	1250	67	強い
100%LDPE	100/0	125	1190	31	強い
LDPE/PLA	90/10	125	855	14	強い
LDPE/PLA	90/10	125	1160	4	強い
LDPE/PLA	50/50	125	(試験するには耐えざる)	—	強い

(a) 100%PLA(c) 100%PLAの原料は、1971年1月15日に米国特許第3,711,000号(PLA)に記載されている。
(b) 配合物(b)は、PLAとPEの混合物である。PLAは、1971年1月15日に米国特許第3,711,000号(PLA)に記載されている。
(c) 100%HDPE(c) 100%HDPEの原料は、1971年1月15日に米国特許第3,711,000号(PLA)に記載されている。
(d) 100%LDPE(c) 100%LDPEの原料は、1971年1月15日に米国特許第3,711,000号(PLA)に記載されている。
(e) 100%PLA(c) 100%PLAの原料は、1971年1月15日に米国特許第3,711,000号(PLA)に記載されている。
(f) 100%PLA(c) 100%PLAの原料は、1971年1月15日に米国特許第3,711,000号(PLA)に記載されている。

ポリ(乳酸)およびこの配合物は、純粋な低密度または高密度ポリエチレンより環境分解性である。この高密度ポリエチレンサンプルは、実際に重量損失なしに分解し、一方高密度ポリエチレン-ポリ(乳酸)配合物は重量損失を示し、特に顕微鏡的に示されたポリ(乳酸)はフィルム表面でさらされた。高密度ポリエチレンは、顕微鏡により見られたように化学線光線にさらすことにより分解させた。

ポリ(乳酸)のパーセンテージが増大するこの全てのサンプルに関して、引張強さは環境耐性試験の前および後で減少した。

ポリ(乳酸)の均質混合は、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリエチレンテトラフタレートおよび高および低密度ポリエチレンの配合物中でより速い分解を誘導する。さらに、この化学線光線はポリエステル加水分解と同様にポリマーを分解する。配合物の形状の微細不均一領域の小さなサイズは、明らかにポリ(乳酸)であり、これはたいいては埋没している。従って、ポリ(乳酸)加水分解は遅慢である。加水分解による速い分解は、ポリ(乳酸)の位置を調節することにより達成することができる。これは、順番に、溶解配合の間に配合物の流動に因っている。分散した不均一領域の小さなサイズは、混合したポリマーの良好な相容性を示す。

環境埋立地において、光を遮断し、封鎖および配合

物は、より遅慢な分解速度を示した。加水分解単独では、このポリ(乳酸)サンプルはゆっくりと白色化し、一方でこの配合物は試験期間に品質的に変化しない。

通常、たとえばポリプロピレン、ポリスチレン、ポリエチレンテトラフタレートおよび高および低密度ポリエチレンを使用して相容性の配合物を形成するため、少量の非分解性熱可塑性プラスチックのポリ(乳酸)への添加は、ポリ(乳酸)の分解速度を妨げる。有利な組成範囲は80~99重量%のポリ(乳酸)である。

環境分解性組成物の一般的記載は、ポリ(乳酸)(ポリラクチド)の物理的混合物、およびポリ(エチレンテレフタレート)、スチレン、エチレン、プロピレン、塩化ビニル、酢酸ビニル、アルキルメタクリレート、アルキルアクリレート、およびこれらの物理的混合物のポリマーまたはコポリマーからなるグループから選択されたポリマーの配合物である。ほかの有利な組成配合物は本発明の実施態様の記載に示した。可塑剤のレベルは、存在するポリ(乳酸)の量および混合配合したポリマーのタイプに依存して、広い範囲で変動し、剛性材料のための有利な量は、一般に約0.1~10重量%である。

この配合物は、有利に式Iのポリ(乳酸)の物理的混合物であり、その際、nは75~10000の整数を渡り、ポリマーはポリスチレン、ポリエチレン、

ポリ(エチレンテレフタレート)、およびポリプロピレンおよびさらに後に記載するほかの組成物からなるグループから選択される。組成物中のポリ(乳酸)の組成は、約1/99~約99/1のような広い範囲で変動することができる。有利な組成物は、ポリ(乳酸)が組成物の5~50重量%を構成する。ほかの有利な組成物は、約10~20重量%のポリ(乳酸)含量および約80~90%のほかのものを有する。

このポリマーおよび組成物は前記したグループから選択され、付加的ポリマーは単独でまたは組み合わせで使用することができると考えられる。このグループは、ほかのポリマータイプがポリ(乳酸)と相容性であることが知られているために、前記したものに制限されない。これらは、エチレン、プロピレン、スチレン、塩化ビニル、酢酸ビニル、アルキルメタクリレート、およびアルキルアクリレートのグループからなるポリマーおよびコポリマーを包含する。これは、ここで用いられるようなコポリマーという用語は、ここで挙げたグループ中のモノマーの混合物から製造されたポリマーを包含する。前記のグループのポリマーおよびコポリマーの物理的混合物は、同様に本発明に有効である。

この組成物の製造方法の第1の態様は、ポリ(エチレンテレフタレート)、スチレン、エチレン、プロピレン、塩化ビニル、酢酸ビニル、アルキルメタクリ

レート、アルキルアクリレートのポリマーまたはコポリマーおよびこれらの物理的混合物からなるグループからポリマーを選択し、ポリマーを配合することとなる。この配合は、旋りロールの熔融配合または押出機中での配合、またはほかの機械的方法により行なうことができる。有利に製造されたポリ(乳酸)は式Iを有し、ここに挙げられたような可塑剤を含有する。

本発明の組成物を製造する方法の第2の態様は、D-ラクチド、L-ラクチド、メソD、L-ラクチド、ラセミD、L-ラクチドおよびこれらの混合物からなるグループから選択されたラクチドを提供し、スチレン、エチレン、エチレンテレフタレート、プロピレン、塩化ビニル、酢酸ビニル、アルキルメタクリレート、アルキルアクリレートおよびこれらの物理的混合物からなるグループからポリマーを選択することとなる。この選択されたラクチドおよびポリマーはラクチドが熔融しおよび少なくともポリマーが部分的に溶解するまで加熱される。最終的に、ラクチドは、ポリラクチド、重合していないラクチドモノマーおよび選択されたポリマーの配合物を得るために、少なくとも部分的に重合される。この重合は、有利に残留ラクチドの濃度および所望のレベルでの重合の停止により調節される。所望の場合に、この重合は完全に行なうことができる。付加的ラクチドモノマーまたは他の可塑剤、たとえば乳酸、乳酸のオリゴマー、ラクチドのオリゴマ

ーおよびこれらの混合物は式IIにより定義され、その際、mは整数：2 ≤ m ≤ 75を表わし、このオリゴマーは有利に、約5400より下の数平均分子量、さらに有利に約720より下の数平均分子量を有し、同様に乳酸のオリゴマーの1種以上の誘導体は、式IIにより定義され、その際、RはH、アルキル、アリール、アルキルアリールまたはアセチルを表わし、Rは飽和されており、R'はH、アルキル、アリール、アルキルアリールまたはアセチルを表わし、R'は飽和されており、その際、およびR'は両方ともHではなく、qは整数：2 ≤ q ≤ 75を表わし、前記のAおよびBの部分で開示したように所望の特性を得るために添加することができる。付加的に、ここでおよび他の一般的な態様中に記載された多様なタイプの可塑剤は、(a) 熔融配合成分のより有効な相容性；(b) 配合および加工工程の間の加工特性の改善；および(c) 温度によるポリマーの膨度および分解性の制御および調節のために提供する。

当業者には、ポリ(乳酸)および添加されたポリマーの割合が、その相互の溶解性に依存して広範囲に変動することができることは明らかである。溶解性は順着に配合の完全性および配合温度と共に変化する。両方のポリ(乳酸)および付加的ポリマーは相互の溶剤溶液中に置くと、均質性が得られ、溶剤の使用は、多様な通常の方法にたいして実用的でない。物理的混

合、たとえば旋りロールまたは押出による熔融配合はより実地的であるが、均質な分岐を達成するために制御しなければならない。つまり分岐した均質性を達成するために高い剪断が必要である。均質な混合と同様に、多様なポリマーは相容性でなく、つまり、これらはたとえば10~100ミクロンサイズ以上の比較的大きな不均一領域に分離してしまう。これは2つの相様の混合物を生じるか、または貧弱な特性を有する配合物を生じる。意図外であるのは、ポリ(乳酸)が容易に、両方の極性および非極性ポリマーを含めた広範囲の他のポリマーと相容性に配合されることであった。

ポリ(乳酸)と他のポリマーとの熔融配合の温度は、1種以上の添加されたポリマーを有するポリ(乳酸)の特性を調節するために変動することができる。低い温度では、この溶解性は十分ではないが、高すぎる温度では混合物の分解が生じてしまう。一般的な温度範囲は100~220°Cであり、有利な範囲は130~180°Cである。分子量が増大すると共に、粘度は著しく増大する。ポリ(乳酸)および1種以上の添加したポリマーの特性、温度、混合タイプおよび時間、および分子量の制御により、広範囲な混合物を得ることができる。このように、たとえばポリ(乳酸)は、1種以上の添加されるポリマー、またはバイスベルサ(vice versa)中に分散することができ、分散相のサ

イズおよび形態は個々の球形から異なる直径または長さのストランドまで著しく変化する。これは、物理的特性および環境中での分解時間の広範囲の自由度を生じさせる。ポリ(乳酸)対選択されたポリマーの重量比は99:1~1:99の間であることができる。

このラクチドモノマーは、添加されたポリマーを溶解させるために使用され、このラクチドはほぼ重合され、混合および重合の温度は、それぞれの溶解性およびラクチドの反応性との間で調和していなければならない。より高い温度は、一般に低い分子量のポリ(乳酸)を提供する。本発明のもう一つの態様は、前記したように分散相の形態において多相性を達成するために、1つの温度で混合し、もう一つの温度で重合させることである。

この組成物は、ここでは、溶融加工により、使い捨て容器、食器、トレイ、プレート、コップ、シングルサービストレイ、医療用トレイ、包装用フィルムなどのような自立性構造を有する有効な製品に加工することができる。この組成物は、環境中で分解するために通常のプラスチックおよびその代用物の特性を有することができるために有用である。この組成物は1回だけの使用または廃棄の前での使用における短い予想寿命を有する製品のために特に有効である。

D. 第4の一般的態様

ックよりも著しく速いため、環境に許容性の材料を提供する。さらに、この組成物の大部分がラクチドまたはオリゴマーのみから誘導されたポリ(乳酸)および/または乳酸であるため、より緩慢に分解する熱可塑性成分のわずかな部分が残る(たとえばポリスチレン)。この残分は、高い表面積を有し、塊の形の製品よりもより速く分解することが予想される。

D-ラクチドはD-乳酸のラクトン、または環状二量体である。同様に、L-ラクチドは、L-乳酸の環状二量体である。メソD、L-ラクチドは、DおよびL-乳酸の環状二量体である。ラセミD、L-ラクチドは、DおよびL-ラクチドの50/50混合物からなる。D、L-ラクチドという用語をここで単独で用いた場合、これはメソD、L-ラクチドまたはラセミD、L-ラクチドを含めたものを意味する。ポリ(乳酸)は前記の1個以上のものから製造することができる。

例1D

Hytelセグメントポリエステルなしのポリラクチドコポリマーは、文節Bの第2の一般的態様の例1Bからの方法を用いて製造し、アイソット衝撃強さについて試験した。この結果は第D表に記載した。さらに比較のために、第2の一般的態様の第1B表はL-ラクチド対D、L-ラクチドの他の割合のアイソット衝撃

本発明の範囲において、この衝撃改質剤が含まれ、これは弾性的に個々の均質に結合しており、およびポリ乳酸(またはポリラクチド)/衝撃改質剤配合物は疎水性の、非透過性、水中で非膨潤性で、ポリ(乳酸)(またはポリラクチド)単独と同じかそれよりも遅い速度で加水分解し、ポリ(乳酸)と溶融相溶性である。溶融相溶性の場合、これは、文節Cの第3の一般的態様に記載されたポリ(乳酸)と均質に混合することができるすべてのポリマーを意味する。この混合物は、ほぼ均質な配合物を生じる。ここでのすべての例は、このような特性を表す。両方の乳酸およびラクチドは同じ繰返し単位を達成することができるため、ここで使用されたような一般の用語のポリ(乳酸)とは、ポリマーがどのように(たとえば、ラクチド、乳酸またはオリゴマーから)製造されたかを除き、および重合度または可塑化レベルに関連せずに、式1の繰返し単位を有するようなポリマーに関する。

ここに開示された環境生分解性組成物は、少なくとも部分的に分解性である。これは組成物のポリ(乳酸)部分が、配合物のより安定な部分と比較して、より急速に分解され、配合した材料の物理的低下を生じる。たとえば、この組成物が小さな領域サイズを有する均質および均一な配合物である場合、この物理的低下は元の成形された生成物を破壊する。ここでの組成物は、その物理的破壊および分解が通常の非分解性プラステ

強さを記載している。

例2D

3口の250mlの丸底フラスコ中に、D、L-ラクチド10.96g、L-ラクチド1.08.86gおよびHytel® 4050セグメントポリエステル(Du Pont, 熱可塑性エラストマー)5.27gを秤取した。Hytel® 4050セグメントポリエステルは、ショアDデュロメーター、低い曲げ弾性率、高い溶融粘度、7のメルトインデックス、1.17のsp.gr.、334Fの融点、234Fのビカー軟化温度、および340~400Fの押出温度を有するポリエステルエラストマーである。このフラスコは、機械的攪拌機、および真空入口および出口がはめ込まれる。この内容物は溶解の方法により加熱される。このHytel® セグメントポリエステルは、170°Cで溶融したラクチド中に溶される。融媒溶液は、トルエン60ml中のオクタン酸スズ10mlに溶し、トルエンを10mlに蒸留することにより製造される。100マイクロリットルの量の融媒溶液をラクチドおよびHytel® セグメントポリエステルの溶液中に注入した。この混合物を真空下で155°Cで約64時間攪拌した。

この粘度は著しく増大し、この混合物は曇る。この生成物は強固で不透明である。8~9milの厚さのフィルムを155°Cで圧縮成形し、引張り特性を第D

表に示したように測定した。

1/8インチの厚さのスラブを圧縮成形し、そのアイゾット衝撃強さを、2ポンドの槌子を用いて測定した。この結果は第D表に記録し、このデータは例1DのHytrel®セグメントポリエステルなしの両性のポリラクチドコポリマー、およびいわゆる中衝撃性ポリスチレン、例7Dについてのデータと比較した。

例3D

1-ラクチド800.0gおよびラセミD, 1-ラクチド202.3gを、Hytrel®セグメントポリエステルを除外して、例2Dと同様の方法を用いて融媒溶解1.0mlを用いて共重合させた。このラクチドコポリマーは透明で無色である。別々の重合において、1-ラクチド104.0gを、融媒100マイクロリットルを用いて溶解重合させた。このポリマー、ポリ(1-乳酸)は白色、結晶性、および衝撃の面に容易にひび割れる。

電気的に加熱した2本ロールミルを、375°Fに加熱し、ついで、Hytrel®セグメントポリエステル8.4gおよびポリ(1-乳酸)19.2gをロール上で配合した。これに、ラクチドコポリマー172.4gを添加した。この混合物を容易に配合し、ロールから取出し、例2Dと同様に試験した。このデータは第D表に記録した。

に改良できることを認識される。

ポリラクチドは、文節Cの第3の態様中の多様な他の配合物および熱可塑性プラスチックと配合相容性を示すため、衝撃改質ポリラクチドの方法は、配合相容性のポリラクチドおよびエラストマーの混合物に対して一般的である。当業者は、この成形機がしばしばサンプルの延伸を誘導し、従って、衝撃強さにおいて著しい改善を誘導するために、D表のデータが、圧縮成形に対して射出成形した配合物のように改良することが認識される。

例4D

例3Dのラクチドコポリマー80g、例3Dのポリ(1-乳酸)10gおよびHytrel®4056セグメントポリエステル10gを、例3Dに前記したように2本ロールミルで配合した。この配合物を前記したように試験し、このデータを第D表に記録した。

例5D

例3Dの配合物100gをさらに、Hytrel®4056セグメントポリエステル20gと配合した。この混合物はロール上で容易に混合され、明らかに著しく相容性であった。この物理的特性は、前記したように測定され、第D表に記録した。

例6Dおよび7D

典型的な結晶性ポリスチレンおよび中衝撃性ポリスチレンを試験し、比較の対照として使用した。

数値の結果は、ポリラクチドが衝撃改質することができることを明らかに示している。この配合物は、結晶性ポリスチレン対照よりも明らかに高いアイゾット衝撃強さを示し、中衝撃性ポリスチレンと比較してわずかに低いかまたは同等の衝撃強さを示した。当業者は、第D表中のこの衝撃強さに関するデータが、衝撃改質剤の量およびタイプを最適にすることによりさら

D表 衝撃改質ポリラクチドの物理的特性の比較

例番号	組成、重量%		引張強さ psi (b,c)	伸び率 %	融解エンタルピー cal/g	アイゾット 衝撃強さ ft-lb/in. (d)
	ラクチドコポリマー	1-ラクチド モノマー				
1D	80 (d)	20	7667	3.4	322878	0.3~0.4
2D	85.8 (e)	0	8636	3.1	358408	0.40
3D	86.2 (e)	9.6	7823	3.1	346502	0.51
4D	80.0 (e)	10.0	—	—	—	0.53
5D	71.2 (e)	7.9	—	—	—	0.61
6D (f)	0	0	8118	3.2	267245	0.18
7D (f)	0	0	8090	4	—	0.7

(a) DuPont社 Hytrel 4056 (b) 熱可塑性ポリエラストマー
(c) ASTM D 862, 7-16 in. の厚さのフィルム
(d) 圧縮成形試験機
(e) 91/9, L-D/L-ラクチドコポリマー
(f) 91/9, L-D/L-ラクチドコポリマー
(g) 91/9, L-D/L-ラクチドコポリマー
(h) 91/9, L-D/L-ラクチドコポリマー
(i) 91/9, L-D/L-ラクチドコポリマー
(j) 91/9, L-D/L-ラクチドコポリマー
(k) 91/9, L-D/L-ラクチドコポリマー
(l) 91/9, L-D/L-ラクチドコポリマー
(m) 91/9, L-D/L-ラクチドコポリマー
(n) 91/9, L-D/L-ラクチドコポリマー
(o) 91/9, L-D/L-ラクチドコポリマー
(p) 91/9, L-D/L-ラクチドコポリマー
(q) 91/9, L-D/L-ラクチドコポリマー
(r) 91/9, L-D/L-ラクチドコポリマー
(s) 91/9, L-D/L-ラクチドコポリマー
(t) 91/9, L-D/L-ラクチドコポリマー
(u) 91/9, L-D/L-ラクチドコポリマー
(v) 91/9, L-D/L-ラクチドコポリマー
(w) 91/9, L-D/L-ラクチドコポリマー
(x) 91/9, L-D/L-ラクチドコポリマー
(y) 91/9, L-D/L-ラクチドコポリマー
(z) 91/9, L-D/L-ラクチドコポリマー

この組成物は、押出および成形のような通常の方法により、溶融加工することができる有効な熱可塑性プラスチックである。

この配合物は、式 I のポリ(乳酸) (その際、 n は 75~10000 の間の整数を表す) およびセグメントポリエステルからなるポリマーの物理的混合物が有利に使用される。このポリ(乳酸)含量は、約 1~約 99 重量% の間のような広い範囲にわたり変動することができる。有効な組成物は、組成物の 50~99 重量% のポリ(乳酸)からなるものである。有利な組成物は 70~80 重量% のポリ(乳酸)含量を有し、一方他の有効な組成物は、組成物の最終用途に依存して、約 5~約 20 重量% を含有する。

組成物を製造する一般的方法の 2 つの態様は、(1) ポリ(乳酸)を、改善された衝撃強さを提供し、不連続の均質な結合 (たとえばセグメントポリエステル) である配合相溶性ポリマーと溶融配合し; および (2) Hytrel® セグメントポリエステルをポリ(乳酸)中に溶解させる例 2 D のようにポリ(乳酸)重合の間に溶液配合する。この有利に提供されるポリ(乳酸)は式 I を有している。所望の場合に、柔軟性を形成させる量の可塑剤を、ラクチドモノマー、乳酸オリゴマー、乳酸およびこれらの混合物からなるグループから選択された配合物に添加することもできる。このオリゴマーは、式 II により定義され、その際、 m は整数: 2

紡げ、環境と接触する組成物の分解速度を高める。この均質に可塑化された組成物は、一定の特性のために、可塑剤を均質な分散体としてポリ乳酸および/またはその混合配合したポリマー中に残すような方法で最終生成物に加工される。この工程は、(1) 組成物を、均質な分散体として可塑剤が残留するような速度で急冷する; (2) 組成物を、加工して、均質な分散体として可塑剤が残るような速度で急冷する; (3) 組成物を、均質な分散体として可塑剤が残るような方法で最終生成物に加工することを包含することができる。この可塑剤は、有利に、混合配合したポリマー中でない場合にポリ乳酸中に少くとも均質に分散する。

Hytrel® セグメントポリエステル/ポリ(乳酸)混合物の機械的試験は、分散した Hytrel® セグメントポリエステルが数ミクロン以下のサイズで小さな球状の範囲で存在することが示された。この領域のサイズは混合条件、たとえば時間、混合の速度および温度により調節することができる。

従って、たとえば、ポリ(乳酸)に添加される 1 種以上のポリマーは、一般に、わずかな不均一な領域サイズであり、10 ミクロンよりも小さく、サブミクロンであることができ、またはポリ(乳酸)中に溶ける。付加的に、この衝撃改質剤は弾性でなければならない。

多くの特殊の理論を保持することを望まない一方で、

$m \leq 75$ を表し、有利に $2 \leq m \leq 10$ を表す。添加することができる他の可塑剤は、式 III により定義された乳酸のオリゴマーの 1 種以上の誘導体を包含し、その際、 R は H、アルキル、アリール、アルキルアリール、またはアセチルを表し、 R は飽和されており、 R' は H、アルキル、アリール、アルキルアリールまたはアセチルを表し、 R' は飽和されており、 R および R' は両方とも H ではなく、その際、 q は整数: $2 \leq q \leq 75$ を表し、これが有利である。有利な q は整数: $2 \leq q \leq 10$ である。

可塑剤の添加は、付加的な特別な物理化学的特性および前記した文節 A、B および C に示された加工の有利性を提供する。

この可塑剤は、所望の特性を提供する多様な量で存在することができる。たとえば、ここに記載されおよび前記した文節 A、B および C に示された可塑剤の多様なタイプは、(a) より均質性を達成するような溶融配合組成物のより有効な相溶性; (b) 配合および加工工程の間の改善された加工特性; および (c) 量分によるポリマーの硬度および分解の制御および調節のために提供される。柔軟性のために、可塑剤は高い量で存在するが、一方、他の特性、たとえば剛性は低い量により拡張される。この組成物は、純粋な非分解性ポリマーの望ましい特性の多くを達成される。付加的に、可塑剤の存在は、溶融加工で加工され、変色を

本発明は均質混合された Hytrel® セグメントポリマーの微細な領域を含有するポリ(乳酸)の連続マトリックスを提供すると信じられ、これは、後者がポリ(乳酸)と相溶性の熱可塑性エラストマーであるため、電阻阻止剤として作用する。

この目的のために、衝撃改質剤は、不連続の不均一相としてポリ(乳酸)中へ弾性および均質に結合されなければならない。この添加されたポリマー、衝撃改質剤は、その弾性挙動を達成するために、熱可塑性エラストマーまたは架橋ゴムであることができる。例は天然ゴムおよびステレンブタジエンコポリマーである。

さらに、本発明に有効な衝撃改質剤の例は、ポリイソブレン(ガタパーチャ)、ステレン-イソブレン-ステレンブロックコポリマー、アクリロニトリル-ブタジエン-ステレンブロックコポリマー、ステレン-エチレン-ステレンブロックコポリマー、プロピレン-エチレン-プロピレンブロックコポリマー、プロピレン-イソブレン-プロピレンブロックコポリマー、それらの混合物等である。明らかに水に不溶性または水溶性でないポリウレタンも使用することができる。

水中に 5 ヶ月間置いた材料の試験において、この高い材料は、水にさらしていない材料と比較した、付加的に、水はポリ(乳酸)の乳酸への分解で弾性を示す。さらに、ポリ(乳酸)単独は、Hytrel® セグメントポ

リエステル/ポリ(乳酸)混合物よりも急速に分解することが示された。このように、Hytrell®セグメントリエステルは、ポリ(乳酸)の分解を妨げるために使用することもできる。

前記した他の成分と相容性である第3の成分は、相容性を改善するために添加することもできる。このように、ポリ(乳酸)および衝撃改質剤は、乏しい相容性を有する場合、第3の成分を、相容性の改善のために添加することができる。この第3の成分は通常、他の2つの成分それぞれと相容性であり、他の2つのポリ(乳酸)および衝撃改質剤は互しく相容性でない場合に添加される。これはポリ(乳酸)と弾性の衝撃改質剤との間の界面結合を増大させることにより作用する。しかし、重要外であるのは、ポリ(乳酸)と他のポリマータイプ、両方の弾性および非弾性との相容性の広い自由度である。これは前記の文節Cの第3の一般の態様を参照することができる。

所望の場合に、少量の可塑剤、たとえばグリコリド、ポリ(グリコール酸)、カプロラクトン、およびバレロラクトンが添加される。

この組成物は、ここでは、溶融加工により、容器、食器、トレイ、プレート、コップ、シングルサービストレイ、注射器、医療用トレイなどのような有効な製品に加工することができる。この組成物は1回だけの使用または廃棄の前での使用における短い予想寿命を

有する製品ののために特に 効である。

本発明は、多様な特別な実施例および態様に関して前記されているが、本発明は個々に示した例および態様に限定されず、後記される請求項の範囲内で多様に実施することができる。

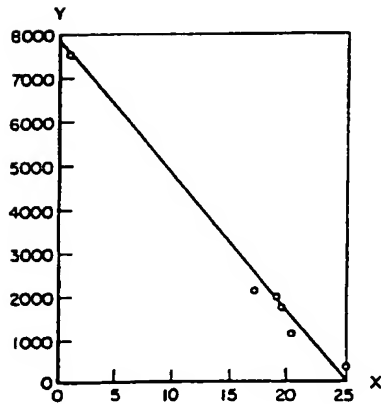


FIG. 1

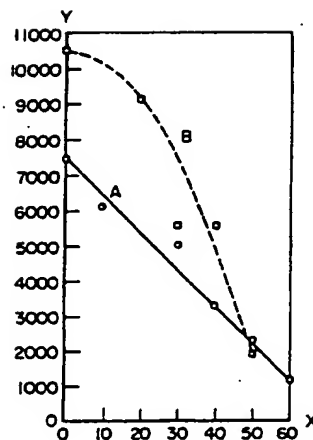


FIG. 3

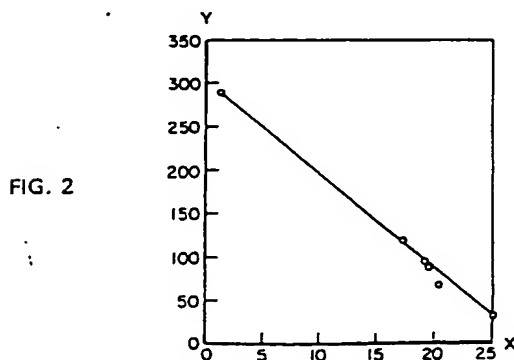


FIG. 2

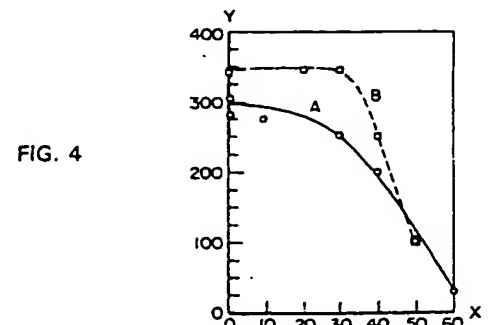


FIG. 4

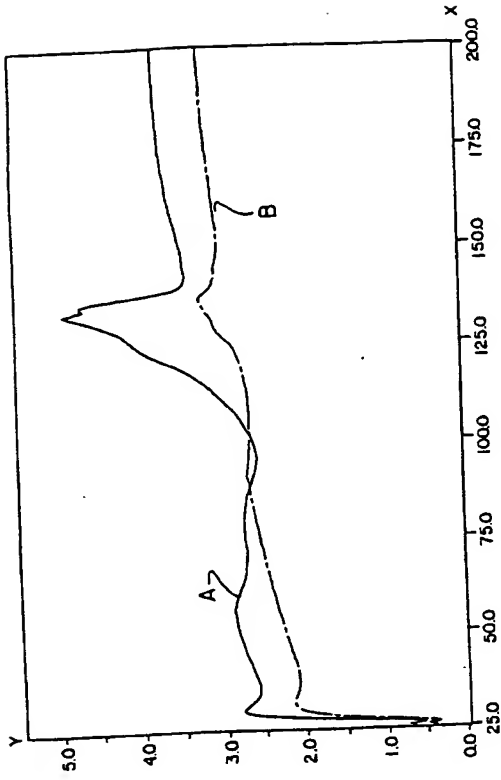


FIG. 5

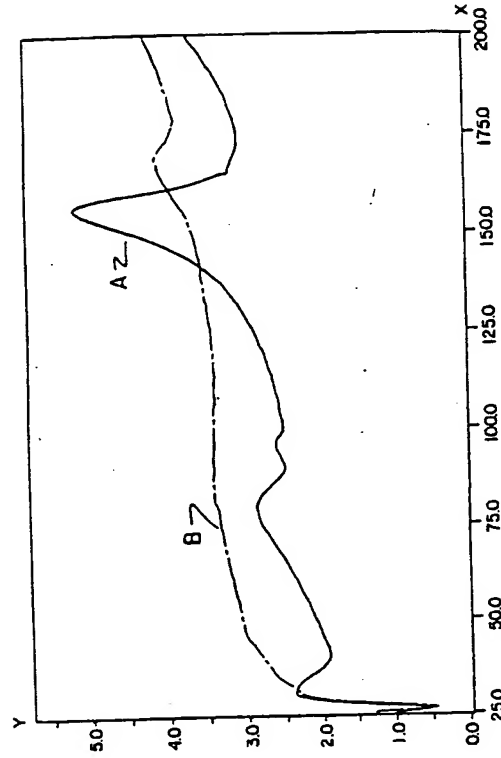


FIG. 6

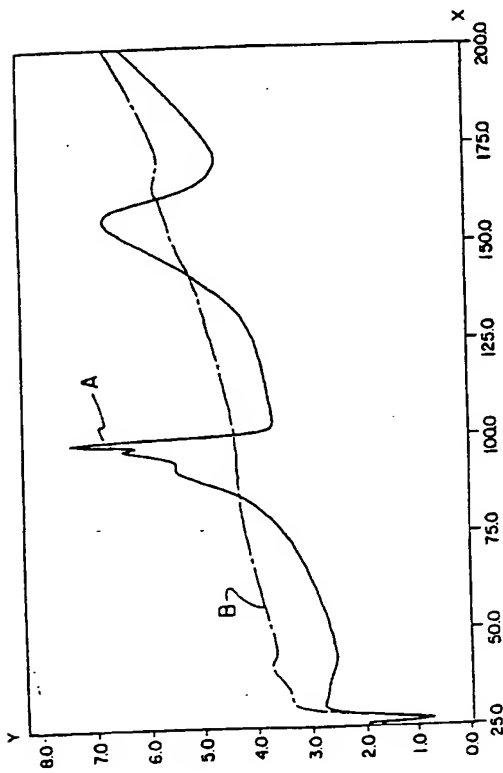


FIG. 7

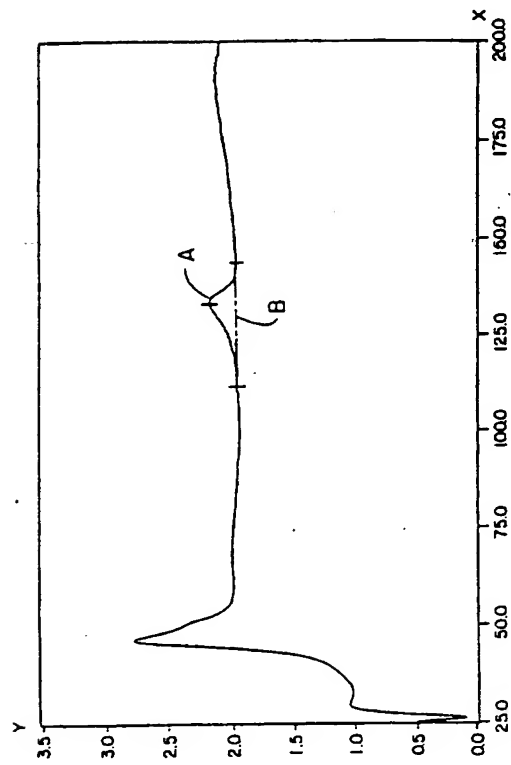


FIG. 8

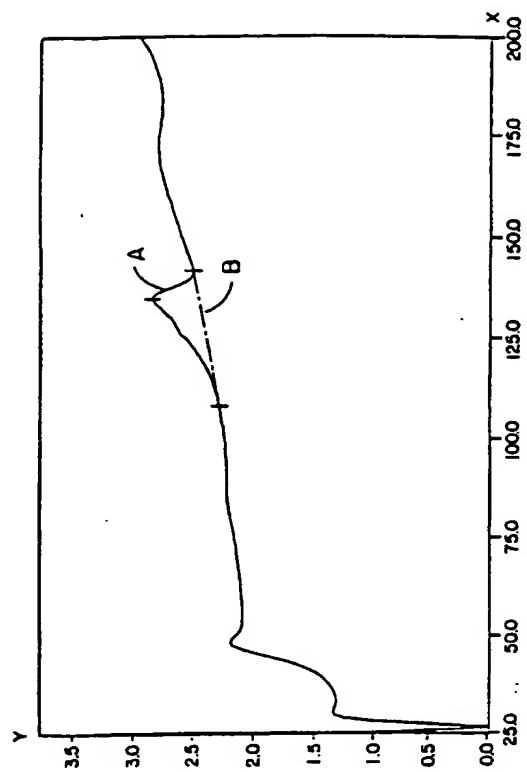


FIG. 9

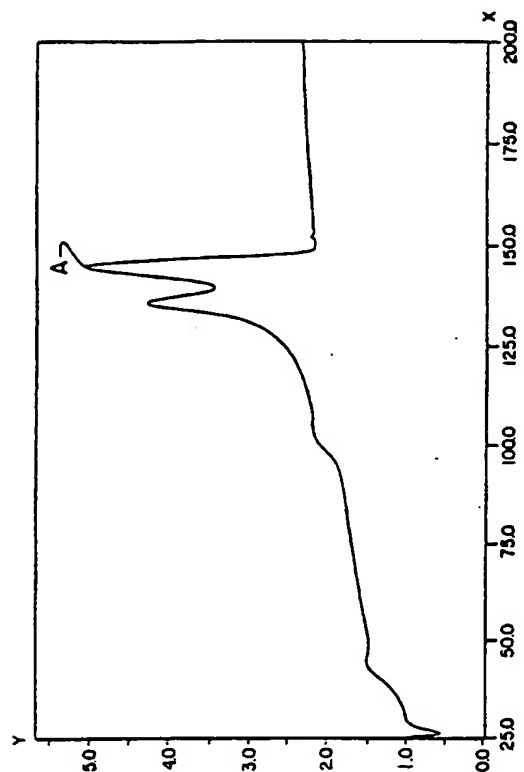


FIG. 10

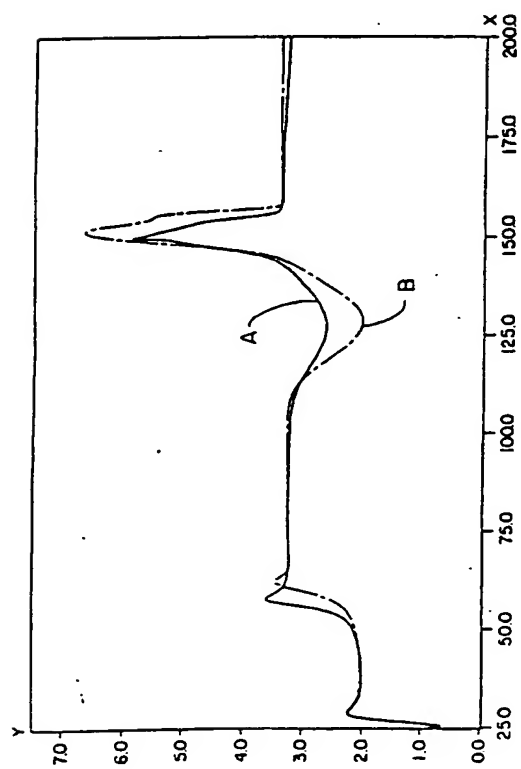


FIG. 11

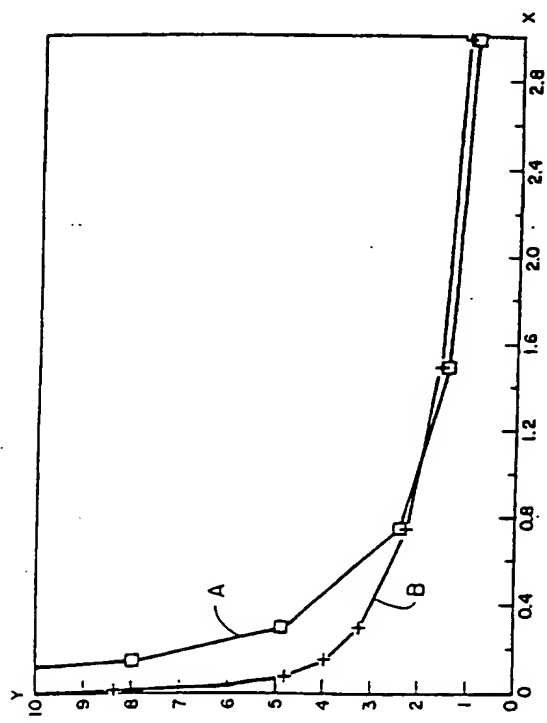


FIG. 12

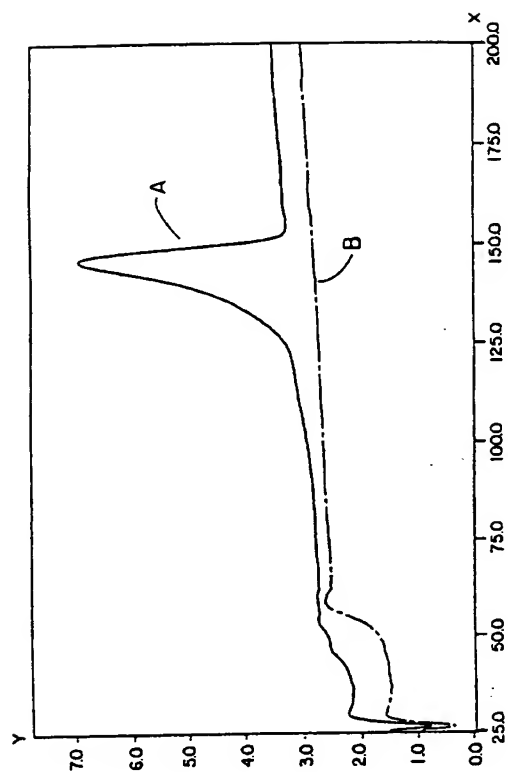


FIG. 13

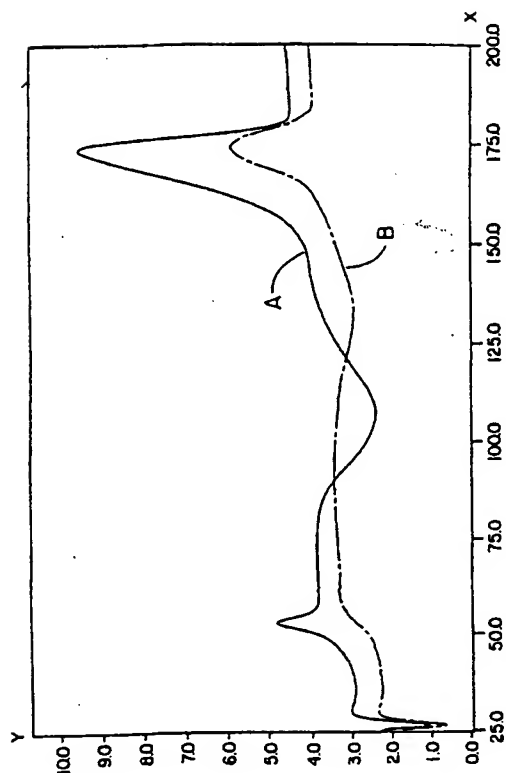


FIG. 14

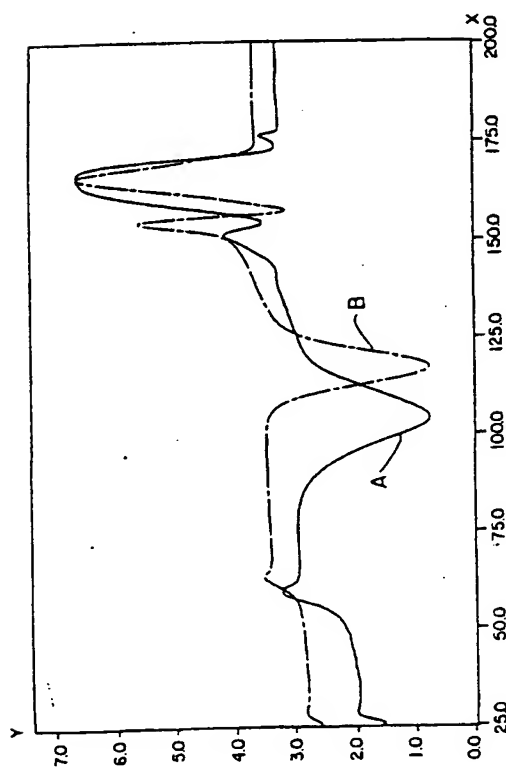


FIG. 15

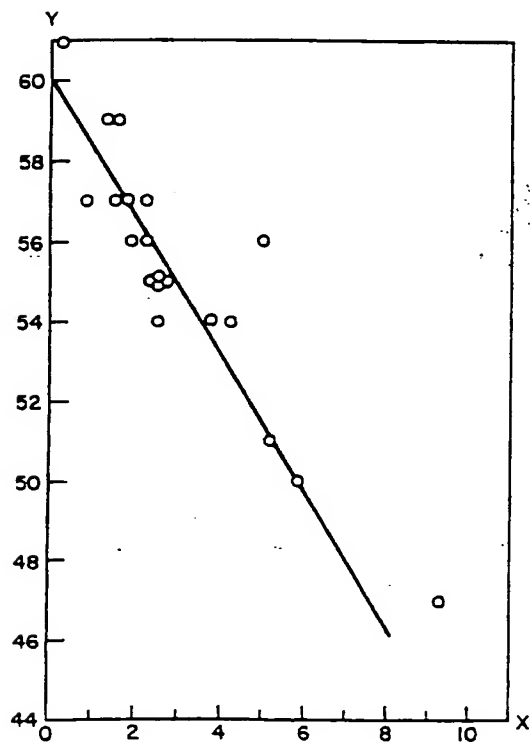


FIG. 16

5. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classifications apply, indicate each.) According to International Patent Classification (IPC) or to both International Classification and IPC				
Int.Cl. 5 C08L67/04;		C08G3/00;		C08G3/08;
6. FIELDS SEARCHED				
Abstracts Examined/				
Classification System		Classification System		
Int.Cl. 5		C08L ;	C08K ;	C08G ; C08J
Comprehensive searches other than Abstracts Examined/ to the extent that such searches are indicated in the Preamble Statement ¹⁾				
7. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ²⁾				
Category ³⁾	Character of Document ⁴⁾ and/or substance, where appropriate, of the relevant passages ⁵⁾			Reference or Class No. ⁶⁾
X	WO, A, 80 001 523 (BATTELLE MEMORIAL INSTITUTE) 22 February 1990 see claims 1-46			1-14, 22, 28, 76, 104
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 110, no. 24, 12 June 1989, Columbus, Ohio, US; abstract no. 219007F. R. BOONELIER: 'the effect of the addition of low-molecular weight poly(DL-lactide) on drug release from biodegradable poly(DL-lactide) drug delivery systems' page 409; column 2; & Int. J. Pharm. 1989, 51(1), 1-6 see abstract			1-9
<p>¹⁾ Special integration of cited documents; ²⁾ ³⁾ Document reflecting the published state of the art which is not restricted to list of prior art references ⁴⁾ Earlier documents that have been used as prior art in the International filing date ⁵⁾ Agreement which may occur during or possibly defined as which is used to establish the publication date of earlier documents or other special periods (see Remarks) ⁶⁾ Document containing text or other information, i.e. explanation or other data ⁷⁾ Document containing prior art in the International filing date but later than the priority date (claim) ⁸⁾ Date of any document which is not a patent filing date or any date that is not a priority date, but which is used to determine the priority or filing date of the document ⁹⁾ Document of particular interest to the International filing date ¹⁰⁾ Document of particular interest to the International filing date ¹¹⁾ Document of particular interest to the International filing date ¹²⁾ Document of particular interest to the International filing date ¹³⁾ Document of particular interest to the International filing date ¹⁴⁾ Document of particular interest to the International filing date ¹⁵⁾ Document of particular interest to the International filing date ¹⁶⁾ Document of particular interest to the International filing date ¹⁷⁾ Document of particular interest to the International filing date ¹⁸⁾ Document of particular interest to the International filing date ¹⁹⁾ Document of particular interest to the International filing date ²⁰⁾ Document of particular interest to the International filing date ²¹⁾ Document of particular interest to the International filing date ²²⁾ Document of particular interest to the International filing date ²³⁾ Document of particular interest to the International filing date ²⁴⁾ Document of particular interest to the International filing date ²⁵⁾ Document of particular interest to the International filing date ²⁶⁾ Document of particular interest to the International filing date ²⁷⁾ Document of particular interest to the International filing date ²⁸⁾ Document of particular interest to the International filing date ²⁹⁾ Document of particular interest to the International filing date ³⁰⁾ Document of particular interest to the International filing date ³¹⁾ Document of particular interest to the International filing date ³²⁾ Document of particular interest to the International filing date ³³⁾ Document of particular interest to the International filing date ³⁴⁾ Document of particular interest to the International filing date ³⁵⁾ Document of particular interest to the International filing date ³⁶⁾ Document of particular interest to the International filing date ³⁷⁾ Document of particular interest to the International filing date ³⁸⁾ Document of particular interest to the International filing date ³⁹⁾ Document of particular interest to the International filing date ⁴⁰⁾ Document of particular interest to the International filing date ⁴¹⁾ Document of particular interest to the International filing date ⁴²⁾ Document of particular interest to the International filing date ⁴³⁾ Document of particular interest to the International filing date ⁴⁴⁾ Document of particular interest to the International filing date ⁴⁵⁾ Document of particular interest to the International filing date ⁴⁶⁾ Document of particular interest to the International filing date ⁴⁷⁾ Document of particular interest to the International filing date ⁴⁸⁾ Document of particular interest to the International filing date ⁴⁹⁾ Document of particular interest to the International filing date ⁵⁰⁾ Document of particular interest to the International filing date ⁵¹⁾ Document of particular interest to the International filing date ⁵²⁾ Document of particular interest to the International filing date ⁵³⁾ Document of particular interest to the International filing date ⁵⁴⁾ Document of particular interest to the International filing date ⁵⁵⁾ Document of particular interest to the International filing date ⁵⁶⁾ Document of particular interest to the International filing date ⁵⁷⁾ Document of particular interest to the International filing date ⁵⁸⁾ Document of particular interest to the International filing date ⁵⁹⁾ Document of particular interest to the International filing date ⁶⁰⁾ Document of particular interest to the International filing date ⁶¹⁾ Document of particular interest to the International filing date ⁶²⁾ Document of particular interest to the International filing date ⁶³⁾ Document of particular interest to the International filing date ⁶⁴⁾ Document of particular interest to the International filing date ⁶⁵⁾ Document of particular interest to the International filing date ⁶⁶⁾ Document of particular interest to the International filing date ⁶⁷⁾ Document of particular interest to the International filing date ⁶⁸⁾ Document of particular interest to the International filing date ⁶⁹⁾ Document of particular interest to the International filing date ⁷⁰⁾ Document of particular interest to the International filing date ⁷¹⁾ Document of particular interest to the International filing date ⁷²⁾ Document of particular interest to the International filing date ⁷³⁾ Document of particular interest to the International filing date ⁷⁴⁾ Document of particular interest to the International filing date ⁷⁵⁾ Document of particular interest to the International filing date ⁷⁶⁾ Document of particular interest to the International filing date ⁷⁷⁾ Document of particular interest to the International filing date ⁷⁸⁾ Document of particular interest to the International filing date ⁷⁹⁾ Document of particular interest to the International filing date ⁸⁰⁾ Document of particular interest to the International filing date ⁸¹⁾ Document of particular interest to the International filing date ⁸²⁾ Document of particular interest to the International filing date ⁸³⁾ Document of particular interest to the International filing date ⁸⁴⁾ Document of particular interest to the International filing date ⁸⁵⁾ Document of particular interest to the International filing date ⁸⁶⁾ Document of particular interest to the International filing date ⁸⁷⁾ Document of particular interest to the International filing date ⁸⁸⁾ Document of particular interest to the International filing date ⁸⁹⁾ Document of particular interest to the International filing date ⁹⁰⁾ Document of particular interest to the International filing date ⁹¹⁾ Document of particular interest to the International filing date ⁹²⁾ Document of particular interest to the International filing date ⁹³⁾ Document of particular interest to the International filing date ⁹⁴⁾ Document of particular interest to the International filing date ⁹⁵⁾ Document of particular interest to the International filing date ⁹⁶⁾ Document of particular interest to the International filing date ⁹⁷⁾ Document of particular interest to the International filing date ⁹⁸⁾ Document of particular interest to the International filing date ⁹⁹⁾ Document of particular interest to the International filing date ¹⁰⁰⁾ Document of particular interest to the International filing date ¹⁰¹⁾ Document of particular interest to the International filing date ¹⁰²⁾ Document of particular interest to the International filing date ¹⁰³⁾ Document of particular interest to the International filing date ¹⁰⁴⁾ Document of particular interest to the International filing date ¹⁰⁵⁾ Document of particular interest to the International filing date ¹⁰⁶⁾ Document of particular interest to the International filing date ¹⁰⁷⁾ Document of particular interest to the International filing date ¹⁰⁸⁾ Document of particular interest to the International filing date ¹⁰⁹⁾ Document of particular interest to the International filing date ¹¹⁰⁾ Document of particular interest to the International filing date ¹¹¹⁾ Document of particular interest to the International filing date ¹¹²⁾ Document of particular interest to the International filing date ¹¹³⁾ Document of particular interest to the International filing date ¹¹⁴⁾ Document of particular interest to the International filing date ¹¹⁵⁾ Document of particular interest to the International filing date ¹¹⁶⁾ Document of particular interest to the International filing date ¹¹⁷⁾ Document of particular interest to the International filing date ¹¹⁸⁾ Document of particular interest to the International filing date ¹¹⁹⁾ Document of particular interest to the International filing date ¹²⁰⁾ Document of particular interest to the International filing date ¹²¹⁾ Document of particular interest to the International filing date ¹²²⁾ Document of particular interest to the International filing date ¹²³⁾ Document of particular interest to the International filing date ¹²⁴⁾ Document of particular interest to the International filing date ¹²⁵⁾ Document of particular interest to the International filing date ¹²⁶⁾ Document of particular interest to the International filing date ¹²⁷⁾ Document of particular interest to the International filing date ¹²⁸⁾ Document of particular interest to the International filing date ¹²⁹⁾ Document of particular interest to the International filing date ¹³⁰⁾ Document of particular interest to the International filing date ¹³¹⁾ Document of particular interest to the International filing date ¹³²⁾ Document of particular interest to the International filing date ¹³³⁾ Document of particular interest to the International filing date ¹³⁴⁾ Document of particular interest to the International filing date ¹³⁵⁾ Document of particular interest to the International filing date ¹³⁶⁾ Document of particular interest to the International filing date ¹³⁷⁾ Document of particular interest to the International filing date ¹³⁸⁾ Document of particular interest to the International filing date ¹³⁹⁾ Document of particular interest to the International filing date ¹⁴⁰⁾ Document of particular interest to the International filing date ¹⁴¹⁾ Document of particular interest to the International filing date ¹⁴²⁾ Document of particular interest to the International filing date ¹⁴³⁾ Document of particular interest to the International filing date ¹⁴⁴⁾ Document of particular interest to the International filing date ¹⁴⁵⁾ Document of particular interest to the International filing date ¹⁴⁶⁾ Document of particular interest to the International filing date ¹⁴⁷⁾ Document of particular interest to the International filing date ¹⁴⁸⁾ Document of particular interest to the International filing date ¹⁴⁹⁾ Document of particular interest to the International filing date ¹⁵⁰⁾ Document of particular interest to the International filing date ¹⁵¹⁾ Document of particular interest to the International filing date ¹⁵²⁾ Document of particular interest to the International filing date ¹⁵³⁾ Document of particular interest to the International filing date ¹⁵⁴⁾ Document of particular interest to the International filing date ¹⁵⁵⁾ Document of particular interest to the International filing date ¹⁵⁶⁾ Document of particular interest to the International filing date ¹⁵⁷⁾ Document of particular interest to the International filing date ¹⁵⁸⁾ Document of particular interest to the International filing date ¹⁵⁹⁾ Document of particular interest to the International filing date ¹⁶⁰⁾ Document of particular interest to the International filing date ¹⁶¹⁾ Document of particular interest to the International filing date ¹⁶²⁾ Document of particular interest to the International filing date ¹⁶³⁾ Document of particular interest to the International filing date ¹⁶⁴⁾ Document of particular interest to the International filing date ¹⁶⁵⁾ Document of particular interest to the International filing date ¹⁶⁶⁾ Document of particular</p>				

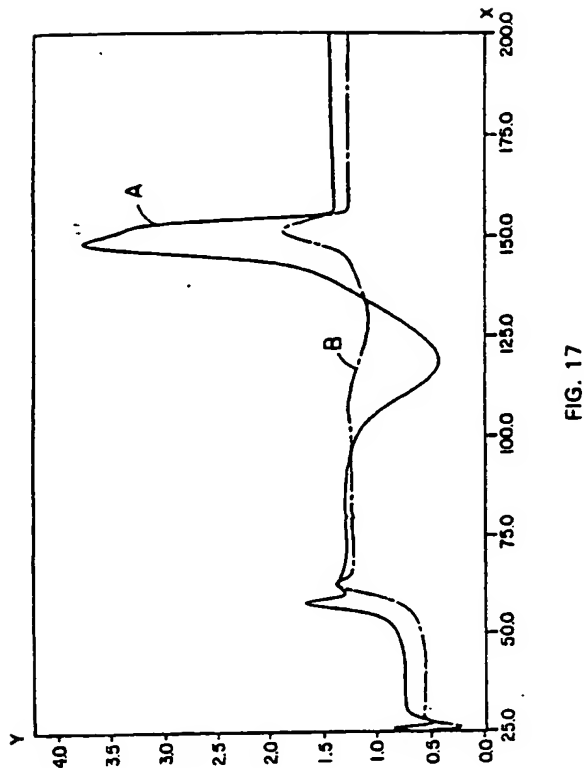


FIG. 17

US 9106327
SA 52077

This notice lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as considered in the European Patent Office EPO file as
The European Patent Office is in no way liable for those particulars which are merely given for the purpose of information. 22/01/92

Patent document used to search report	Publication date	Patent family number(s)	Publication date
WO-A-9001521	22-02-90	EP-A- 0428620	25-05-91
EP-A-0202065	20-11-85	JP-A- 62054760	10-03-87
		US-A- 4849228	18-07-89
		US-A- 4728721	01-03-88

For more details about this course, see *Official Journal of the European Patent Office*, No. 1/2001.

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁵
// B 2 9 K 67:00

識別記号 庁内整理番号
4 F

F I

(31) 優先権主張番号 5 7 9, 4 6 0
(32) 優先日 1990年9月6日
(33) 優先権主張国 米国 (US)
(31) 優先権主張番号 5 7 9, 4 6 5
(32) 優先日 1990年9月6日
(33) 優先権主張国 米国 (US)

(81) 指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IT, LU, NL, S E), AU, BB, BG, BR, CA, CS, FI, H U, JP, KP, KR, LK, MC, MG, MN, MW, NO, PL, RO, SD, SU